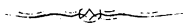


UNTERSUCHUNGEN  
ÜBER  
**DAS VOLUMSGESETZ**  
FLÜSSIGER  
CHEMISCHER VERBINDUNGEN.

VON  
**GUSTAV TSCHERMAK.**

(MIT I TAFEL.)

(Aus dem XXXVII. Bande, Seite 525, des Jahrganges 1859 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw.  
Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften besonders abgedruckt.)



**WIEN.**  
AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

—  
IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN, BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE  
DER WISSENSCHAFTEN.

1859.

# Untersuchungen über das Volumengesetz flüssiger chemischer Verbindungen.

Von **Gustav Tschermak.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1859.)

In einer Abhandlung, die vor kurzer Zeit erschien, habe ich es versucht, nachzuweisen, dass sich die Abhängigkeit des relativen Volumens flüssiger Verbindungen von der chemischen Constitution derselben durch den Satz ausdrücken lasse: „Die relativen Volumina flüssiger Körper verhalten sich wie umgekehrt die mittlere Masse der enthaltenen Atome,“ oder auch: „die Volumina äquivalenter Gewichtsmengen jener Körper verhalten sich wie die Anzahl der enthaltenen Atome“<sup>1)</sup>.

Bei jener Untersuchung ging ich von den Grundsätzen aus: dass

1. die überhaupt gebräuchliche Gliederung der chemischen Formel nicht zu berücksichtigen sei; und dass

2. die Volumina bei dem Schmelzpunkte, den einwirkenden Druck stets gleich gross angenommen, verglichen werden müssten, wenn der Einfluss der Temperatur eliminirt werden solle.

Dies berücksichtigend, gelangte ich bei den Verbindungen der Reihe  $C_a H_b O_c$  zu der oben angeführten Beziehung und zeigte hierauf, dass dies wirklich der allgemeine Ausdruck für die Abhängigkeit des Volumens von der chemischen Constitution sei, wofern die unorganischen Radicale nicht als einfach und unzerlegbar angesehen werden.

Für das jeweilige relative Volum flüssiger Körper ergab sich hiernach die Formel

$$V = 4 \cdot 5 \frac{n}{m} \psi(p, t, b) \quad (1)$$

und nachdem  $b = \text{const.}$  angenommen wurde für Temperaturen, wo sich die Grösse  $(p, t, b)$  eliminirt

$$V = 4 \cdot 5 \frac{n}{m} \quad \text{und} \quad s = \frac{m}{4 \cdot 5 n} \quad (2 \text{ u. } 3)$$

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der kais. Akademie, Bd. XXXV, S. 18 ff.

wofür für die Atomgewichte  $H = 1$  und für die Volumina das Volumen des Wassers bei  $0^{\circ} \text{C.}$  als Einheit genommen wird.

So weit kam ich in der früheren Untersuchung. In dem Folgenden nun will ich versuchen, einen Schritt weiter zu thun, und die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur genauer zu würdigen; die hierbei gewonnenen Erfahrungen sollen zugleich dazu benützt werden, einige der Zahlen, die ich als Atomzahlen der unorganischen Radicale aufgestellt, mit grösserer Genauigkeit, als es früher möglich war, zu berechnen.

### I.

Von dem Ausdrucke  $V = 4 \cdot 5 \frac{n}{m} \psi(p, t, b)$  ausgehend, muss ich vor allem Anderen bemerken, dass darin die Grösse des Druckes  $b$  stets als eine Constante angesehen werden muss, weil unter diesen Verhältnissen fast alle die vorhandenen Beobachtungen des specifischen Gewichtes angestellt sind.

Es entsteht nun zuerst die Frage: Wird dann bei dem gewöhnlichen Schmelzpunkte der Factor  $\psi(p, t, b) = 1$  oder nicht? Ist das Erstere der Fall, so müsste das beobachtete relative Volumen beim Schmelzpunkte wieder mit  $V'_s$  bezeichnet

$$V'_s = 4 \cdot 5 \frac{n}{m} = V$$

und sonach, das beobachtete spec. Gew. am Schmelzpunkte  $= s'_s$  gesetzt,

$$s'_s = s$$

sein. Dies zu entscheiden, muss ich wieder mit der Reihe  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$  beginnen, weil an diesen Verbindungen die meisten Beobachtungen angestellt sind und weil die für die übrigen unorganischen Radicale geltenden Atomzahlen sich auf die hier gefundenen stützen. Bezüglich der letzteren wiederhole ich, dass die Beobachtungen, wie ich bereits früher nachwies, für  $\text{C} = 12$  die Anzahl der enthaltenen Atome  $\alpha = 2$ , für  $\text{H} = 1$   $\alpha = 1$ , für  $\text{O} = 16$   $\alpha = 2$  als die wahrscheinlichsten Werthe ergeben.

Aus den nachfolgenden Zahlen nun lässt sich ersehen, ob der eben erwähnte Fall eintrete. Es sind die nach 3) berechneten spec. Gew. ( $s$ ) mit den am Erstarrungspunkte oder am Schmelzpunkte oder nahe demselben beobachteten spec. Gew. ( $s'$ ) zusammengestellt und die Temperaturen des Schmelzpunktes  $t_s$  oder die Erstarrungstemperaturen  $t_e$  beige setzt.

N a m e	Formel	$s$	$s'$	$t^\circ$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	$t_\sigma$	$t_e$
Ameisensäure . . . . .	$C H_2 O_2$	1·2778	$\left. \begin{matrix} \{1\cdot2227 \text{ bis} \\ \{1\cdot2498 \} \end{matrix} \right\}$	0	2 Beob.	+ 1°	— 1°
Essigsäure . . . . .	$C_2 H_4 O_2$	1·1111	$\left. \begin{matrix} \{1\cdot0747 \text{ bis} \\ \{1\cdot0801 \} \end{matrix} \right\}$	0	6 Beob.	+ 16	0
Propionsäure . . . . .	$C_3 H_6 O_2$	1·0278	1·0161	0	Kopp	?	+ 2?
Caprylsäure . . . . .	$C_8 H_{16} O_2$	0·8888	0·905	21°	Perrot	+ 5	— 3
Pelargonsäure . . . . .	$C_9 H_{18} O_2$	0·8777	0·903	21	„	+ 18	13
Stearinsäure . . . . .	$C_{18} H_{36} O_2$	0·8304	0·8347	69·2	Kopp	+ 69·2	
Benzoësäure . . . . .	$C_7 H_6 O_2$	1·1296	1·0838	121·4	„	+ 121·4	
Phenol . . . . .	$C_6 H_6 O$	1·0444	$\left. \begin{matrix} 1\cdot0597 \\ 1\cdot065 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} 32\cdot9 \\ 18 \end{matrix} \right\}$	„ Laurent		35?
Naphthalin . . . . .	$C_{10} H_8$	1·0158	0·9774	79·2	Kopp	+ 79·2	
Oxalsäures Methyl . . . . .	$C_4 H_6 O_4$	1·1919	1·1566	50	„	+ 50	
Stearin . . . . .	$C_{57} H_{110} O_6$	0·8575	0·874	63	2 Beob.	+ 63	
Butylbutyron . . . . .	$C_{11} H_{22} O$	0·8212	0·828	20	Limpricht		+ 12
Önanthon . . . . .	$C_{18} H_{26} O$	0·8148	0·825	30	von Uslar und Seekamp	+ 30	
Benzoyl-Methylür . . . . .	$C_8 H_8 O$	1·0256	1·032	15	Friedel		+ 14

(Tschermak.)

2

Die angeführten Beispiele zeigen, dass die nach 3) berechneten Zahlen von den Beobachtungsergebnissen über die Grenze des Beobachtungsfehlers hinaus — der im Mittel nicht viel über 1 pCt. hinausgeht — und zwar nach beiden Seiten hin abweichen, woraus hervorgeht, dass  $b = \text{const.}$  vorausgesetzt, bei dem Schmelzpunkte der Factor  $\psi(p, t, b)$  nicht immer den Werth 1 erreicht. Zugleich aber lässt sich ersehen, dass die frühere unrichtige Annahme dennoch zum Ziele führen konnte, weil die Abweichungen von  $s$  und  $s'$  beim Schmelzpunkte nicht allzu bedeutend sind.

Es drängt sich nun zuerst die Frage auf: Bei welchen Temperaturen der Fall  $s = s'$  eintrete? denn die Kenntniss derselben ist ja der Anfangspunkt, von dem aus man erst an eine weitere Entwicklung gehen kann.

Diese Temperaturen sollen nun für mehrere Verbindungen annähernd genau bestimmt werden, wobei es jedoch häufig vorkommen wird, dass die Rechnung für Substanzen geführt werden muss, deren Ausdehnung durch die Wärme ganz oder theilweise unbekannt ist. Es erscheint daher zuerst nothwendig, zu versuchen, ob sich für die Volumsänderung innerhalb nicht allzugrosser Temperaturdistanzen vielleicht eine Interpolationsformel gebrauchen lasse, die mit der Beobachtung annähernd übereinstimmende Resultate ergibt.

Wenn man die von H. Kopp und J. Pierre bezüglich der Ausdehnung von Flüssigkeiten erhaltenen Resultate betrachtet, bemerkt man bald, dass bei all' den Substanzen, die mindestens aus drei verschiedenen unorganischen Radicalen bestehen, die Ausdehnung für  $10^\circ \text{ C.}$  im Mittel 0.01 des Volumens beträgt, das die Substanz bei der Temperatur besitzt, wo  $s = s'$  wird. Letztere Temperatur soll mit  $t_r$  bezeichnet werden.

Dies deutlich zu machen, kann ich des Raumes wegen nur einige Beispiele anführen und verweise für jetzt und die Folge auf die von Kopp zusammengestellten Resultate <sup>1)</sup>.

Für Valeriansäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  ist  $s = 0.9444$ . Es ergeben 7 besser übereinstimmende Beobachtungen bei  $10^\circ \text{ C.}$   $s' = 0.9461 \dots 0.9391$ ; somit ist annähernd  $t_r = 10^\circ$ . Die Temperatur des Siedepunktes  $t_s = 175$ .

Das beobachtete und das angenommene Volumen ist im Folgenden verglichen:

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie, Bd. XCVI, S. 163, 304, Bd. C, S. 21.

Beobachtetes Volumen bei	Angenommenes Volumen	Unterschied
<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B - A</i>
0° = 0·9896	= 0·9900	= - 0·0004
10° = 1·0000	= 1·0000	= 0·0000
20° = 1·0103	= 1·0100	= + 0·0003
30° = 1·0206	= 1·0200	= 0·0006
40° = 1·0312	= 1·0300	= 0·0012
50° = 1·0418	= 1·0400	= 0·0018
60° = 1·0527	= 1·0500	= 0·0027
70° = 1·0637	= 1·0600	= 0·0037

Für Amylalkohol  $C_5H_{12}O$  ist  $s = 0·8148$ . Aus 7 Beobachtungen berechnet sich für 10°  $s' = 0·8218 \dots 0·8169$ . Demnach liegt  $t_r$  ungefähr bei 15°. Da es jedoch keinen erheblichen Unterschied macht, so soll der leichteren Vergleichung wegen  $t_r = 10°$  gesetzt werden. Der Siedepunkt  $t_s = 135°$ :

Beobachtetes Volumen bei	Angenommenes Volumen	Unterschied
<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B - A</i>
0° = 0·9905	= 0·9900	= + 0·0005
10° = 1·0000	= 1·0000	= 0·0000
20° = 1·0095	= 1·0100	= - 0·0005
30° = 1·0192	= 1·0200	= - 0·0008
40° = 1·0290	= 1·0300	= - 0·0010
50° = 1·0390	= 1·0400	= - 0·0010
60° = 1·0496	= 1·0500	= - 0·0004
70° = 1·0606	= 1·0600	= + 0·0006

Für benzoësaures Amyl  $C_{12}H_{16}O_2$  ist  $s = 0·9697$ . Die Beobachtung Kopp's ergibt bei 40°  $s' = 0·9706$  und es ist demnach  $t_r = 40°$ . Die Siedetemperatur  $t_s = 266°$ :

Beobachtetes Volumen bei	Angenommenes Volumen	Unterschied
<i>t</i> <i>B</i>	<i>A</i>	<i>B - A</i>
0° = 0·9668	= 0·9600	= + 0·0068
10° = 0·9749	= 0·9700	= 0·0049
20° = 0·9831	= 0·9800	= 0·0031
30° = 0·9915	= 0·9900	= 0·0015
40° = 1·0000	= 1·0000	= 0·0000
50° = 1·0078	= 1·0100	= - 0·0022
60° = 1·0175	= 1·0200	= - 0·0025
70° = 1·0265	= 1·0300	= - 0·0035
80° = 1·0357	= 1·0400	= - 0·0043
90° = 1·0451	= 1·0500	= - 0·0049
100° = 1·0548	= 1·0600	= - 0·0052

Beobachtetes Volumen bei		Angenommenes Volumen	Unterschied
$t$	$B$	$A$	$A - B$
110°	= 1·0647	= 1·0700	= - 0·0053
120°	= 1·0748	= 1·0800	= - 0·0052
130°	= 1·0852	= 1·0900	= - 0·0048
140°	= 1·0957	= 1·1000	= - 0·0043
150°	= 1·1065	= 1·1100	= - 9·0035
160°	= 1·1177	= 1·1200	= - 0·0023
170°	= 1·1290	= 1·1300	= - 0·0010
180°	= 1·1406	= 1·1400	= + 0·0004

Um später nicht genöthigt zu sein, das eben Besprochene zu wiederholen, führe ich noch eine Chlorverbindung an, wo ich bezüglich des Werthes von  $s$  auf das weiter unten darüber zu Erwährende hinweise.

Für das dreifach gechlorte Äthylenchlorür  $C_2HCl_3$  ist  $s = 1·6364$ . Nach Pierre ist bei  $20^\circ$   $s' = 1·6318$ ; wornach sich  $t_r = 20^\circ$  bestimmt,  $t_s = 154^\circ$ :

Beobachtetes Volumen bei		Angenommenes Volumen	Unterschied
$t$	$B$	$A$	$B - A$
0°	= 0·9814	= 0·9800	= + 0·0014
10°	= 0·9905	= 0·9900	= 0·0005
20°	= 1·0000	= 1·0000	= 0·0000
30°	= 1·0097	= 1·0100	= - 0·0003
40°	= 1·0198	= 1·0200	= - 0·0002
50°	= 1·0299	= 1·0300	= - 0·0001
60°	= 1·0404	= 1·0400	= + 0·0004
70°	= 1·0507	= 1·0500	= + 0·0007
80°	= 1·0612	= 1·0600	= + 0·0012
90°	= 1·0722	= 1·0700	= + 0·0022

Aus den eben angeführten Beispielen folgt, dass bei Benützung der Formel

$$(4) \quad \varepsilon = 1 + 0·001 \tau$$

für die Ausdehnung durch die Wärme, wo die Temperaturgrade von  $t_r$  aus gezählt werden, so dass

$$(5) \quad \tau = t - t_r$$

ist, Fehler begangen werden, welche — wofern man nicht zu nahe gegen den Siedepunkt hin interpolirt — im ungünstigen Falle gegen 1 pCt. erreichen. Dieser Fehler ist jedoch nicht grösser als der mittlere Fehler der Beobachtungen des specifischen Gewichtes, auf die ich mich im Folgenden immer stützen muss.

Sonach erscheint es zulässig, auf nicht allzu grosse Temperaturdistanzen und nicht zu nahe dem Siedepunkte hin die Formel 4) zu gebrauchen. Wird hierbei  $\tau$  negativ, so ist der zu befürchtende Fehler offenbar grösser; da ich jedoch niemals in die Lage kommen werde, jenen Ausdruck für grössere negative Werthe als etwa  $40^\circ$  anzuwenden, so werde ich ihn in allen vorkommenden Fällen benützen können.

Es wäre zwar zu wünschen, für solche Zwecke eine richtigere Formel zu besitzen und man wäre auch im Stande, für bestimmte Reihen von Verbindungen einzelne bessere Ausdrücke aufzufinden, doch so lange die Beobachtungen des specifischen Gewichtes keine grössere Sicherheit gewähren, erscheint es als eine unnütze Mühe, hier genauer vorgehen zu wollen: vielmehr kann das eben eingeleitete Verfahren wegen seiner Einfachheit ohne Bedenken in den Fällen angewendet werden, wo die betreffende Verbindung mehr als zwei verschiedene unorganische Radicale enthält.

Andererseits hingegen ist zu berücksichtigen, dass in den Fällen, wo in jenen Ausdruck grössere Werthe für  $\tau$  (etwa  $+100^\circ$  und mehr) substituirt werden, der für  $\epsilon$  erhaltene Werth verhältnissmässig ungenauer wird, was ich übrigens stets bemerken werde, wann ich genöthigt bin mit derlei Werthen in die Rechnung einzugehen.

Ferner muss ich hier noch andeuten, dass wenn Werthe von  $t_r$  erscheinen, die unter dem Erstarrungspunkte liegen, dies nicht paradox erscheinen darf, indem der Erstarrungspunkt ja eben auch eine Function des Druckes und anderer Einflüsse ist, wie mehrere namentlich in letzterer Zeit angestellte Beobachtungen erwiesen haben <sup>1)</sup>. Sonach kann unter verändertem Drucke und anderen Umständen sehr wohl eine solche Substanz bei der Temperatur  $t_r$  flüssig sein und eine andere, die bei gewöhnlichen Umständen unterhalb  $t_r$  noch flüssig ist, bei letzterer Temperatur fest werden. Demzufolge wird in beiden Fällen die Rechnung stets in der Weise geführt werden, welche bisher für den flüssigen Zustand entwickelt worden ist.

---

<sup>1)</sup> Vgl. W. Thomson, Phil. Mag. 3, XXXVII, S. 123; Bunsen Pogg. Ann. LXXXI, S. 562; Hopkins, Dingler's pol. J. CXXXIV, S. 314; Schrötter, Sitzungsberichte d. k. Akad. X, 527; Mousson, Pogg. Ann. CV, S. 161.



Um nun die Werthe für  $t_r$  annähernd aus dem bei irgend einer Temperatur ( $t$ ) beobachteten specifischen Gewichte ( $s'$ ) zu bestimmen, werde ich so vorgehen, dass ich nach der Gleichung

$$s'_t = \frac{s}{\varepsilon}$$

die Grösse  $\varepsilon = \frac{s}{s'_t}$  bestimme, worauf nach 4) der Werth für  $\tau$  und nach 5) der Werth für  $t_r$  gefunden wird. Z. B.

Für phenylsaurer Methyl  $C_7H_8O$  gilt Cahours Beobachtung  $s' = 0.991$  b.  $15^\circ$ . Nun ist  $s = \frac{108}{4.5 \times 24} = 1$ . Daher  $\varepsilon = \frac{s}{s'} = 1.009$ ; hieraus  $\tau = +9^\circ$ ,  $t_r = 15 - 9 = +6^\circ$ .

Für oxalsaurer Methyl  $C_4H_6O_4$  bestimmte Kopp  $s = 1.1566$  bei  $50^\circ$ . Ferner berechnet sich  $s = \frac{118}{4.5 \times 22} = 1.1919$ ; somit  $\varepsilon = \frac{s}{s'} = 1.0315$ ,  $\tau = +31^\circ 5$  und  $t_r = 50 - 31^\circ 5 = +18^\circ 5$ .

Für valeriansaurer Äthyl  $C_7H_{14}O_2$  ergibt sich im Mittel aus drei Beobachtungen  $s' = 0.8828$  b.  $0^\circ$ . Für diese Substanz ist  $s = \frac{130}{4.5 \times 32} = 0.9028$ , und man erhält:  $\varepsilon = \frac{s}{s'} = 1.0226$ ,  $\tau = +22.6$  und  $t_r = -22.6$ .

Nunmehr sollen für die Betrachtung der Werthe von  $t_r$  mehrere homologe Reihen gewählt werden, um zu sehen, ob sich hierbei irgend eine Gesetzmässigkeit ergibt und zwar stelle ich die Reihe der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  voran, weil dieselbe die interessantesten Resultate bietet. Bezüglich der einzelnen Beobachtungen des specifischen Gewichtes verweise ich auf die von Kopp zusammengestellten, ferner auf die von mir gesammelten Resultate<sup>1)</sup>; zugleich bemerke ich, dass in den Fällen, wo eine grössere Reihe von Beobachtungen für eine Substanz vorliegt, die besser übereinstimmenden zur Rechnung benützt wurden, wo dann stets deren Anzahl bemerkt ist.

Nach dem Vorstehenden berechnen sich nun die folgenden Werthe für  $t_r$ :

Ameisensäure	$C H_2 O_2$	sp. G. = 1.2227 bei $0^\circ$	Kopp	$t_r = -45^\circ$
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	„ „ = 1.0796 „ „	Mittel aus 5 B.	„ = $-29^\circ$
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	„ „ = 1.0161 „ „	Kopp	„ = $-11^\circ$
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	„ „ = 0.9837 „ „	Mittel aus 5 B.	„ = $+6^\circ$

<sup>1)</sup> A. d. a. O.

Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	sp. G. = 0·9538	bei $0^\circ$	Mittel aus 7 B.	$t_r = + 10^\circ$
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	" " = 0·922	" 26	Chevreul	" = + 28°
Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_2$	" " = 0·905	" 21	Perrot	" = + 39°
Pelargonsäure	$C_9 H_{18} O_2$	" " = 0·903	" 21	"	" = + 49°
Stearinsäure	$C_{18} H_{36} O_2$	" " = 0·8347	" 69·2	Kopp	" = + 74°

Man sieht hier sogleich, dass die Werthe unter  $t_r$  einem bestimmten Gesetze folgen mögen, da sie ganz entsprechend der Zunahme des Moleculargewichtes in einer continuirlichen Curve aufwärts steigen. Hierüber werde ich indess erst weiter unten eingehender sprechen; vorerst mache ich auf das interessante Verhältniss aufmerksam, in welchem jene Zahlen zu den Schmelz- und Erstarrungs-Temperaturen stehen. Da von allen Substanzen dieser Reihe die Schmelzpunkte besser bekannt sind, so mögen die wahrscheinlichsten Werthe für dieselben, so weit sie bekannt sind, angeführt werden:

I. Ameisensäure	$C H_2 O_2$	$t_r = - 45^\circ$	$t_\sigma = + 1^\circ$
II. Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	" = - 29°	" = + 16°
III. Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	" = - 11°	" = + ?
IV. Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	" = + 6°	" = unter - 20°
V. Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_2$	" = + 10°	" = " - 21°
VI. Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	" = + 28°	" = " - 10°
VII. Önanthylsäure	$C_7 H_{14} O_2$	" = ...	" = " - 17°
VIII. Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_2$	" = + 39°	" = + 5°
IX. Pelargonsäure	$C_9 H_{18} O_2$	" = + 49°	" = + 18°
X. Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	" = ...	" = + 27°
XIV. Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$	" = ...	" = + 54°
XVIII. Stearinsäure	$C_{18} H_{36} O_2$	" = + 74°	" = + 69°2

Wenn die eben angeführten Zahlen graphisch dargestellt werden, so dass die Moleculargewichte als Abscissen, die Werthe von  $t_r$  und  $t_\sigma$  als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinaten-Systems figuriren, so erhält man nach Verbindung der gleichartigen Punkte ein System von Curven, wie es Fig. 1, Taf. I beiläufig darstellt, wodurch die Sache anschaulicher wird. Die interpolirten Werthe für  $t_r$  sind durch punktirte Linien angedeutet.

Aus dem Ganzen ist ersichtlich, dass, während die Temperaturen der Schmelzpunkte in einer discontinuirlichen Curve liegen, die durch  $t_r$  angegebenen Punkte einer Curve folgen, welche zwischen den beiden Ästen der ersteren hindurchgeht, und bei hohem Moleculargewichte sich derselben anschliesst.

Dieses sehr natürlich erscheinende Resultat spricht dafür, dass man auf die eben begonnene Weise einiges Material sammeln könne.

um die richtige Erkenntniss der Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur zu fördern. Desshalb fuhr ich fort, denselben Weg, welchen ich hier eingeschlagen, auch bei anderen homologen Reihen zu verfolgen, wobei ich zu ähnlichen Resultaten gelangt bin.

Bevor ich jedoch weiter gehe, mag noch ein Versuch angeführt werden, die für eine Reihe gefundenen Resultate in einen allgemeinen Ausdruck zusammenzufassen, worüber ich Folgendes bemerken will.

Nachdem mir eine allgemeine Lösung der Aufgabe:

$$\frac{Vm}{nc} = \psi(p, t, b) = \varepsilon,$$

wie sie aus 1) folgt, nicht wohl durchführbar schien, so lange nicht hierfür ausreichende Beobachtungen vorliegen, so ging ich wieder von einzelnen Fällen aus, und zwar habe ich im Vorhergehenden jenen gewählt, wo  $V = \frac{nc}{m}$  oder  $s = s'$  und sonach  $\psi(p, t_r, b) = 1$  ist, woraus

$$t_r = \psi'(p, b)$$

folgt.

Würde man nun annehmen dürfen, dass die Einwirkung desselben Druckes bei einer ähnlich constituirten Reihe von Verbindungen dieselbe sei, so dass die dadurch bezüglich  $t_r$  entstehende Temperaturänderung stets dieselbe und  $= t_b$  wäre, so könnte man, mit  $T$  die absolute Temperatur von 0° C. bezeichnet, schreiben:

$$(6) \quad t_r^\circ = \psi''(p) - (T + t_b).$$

Da es sich nun bei genauerer Betrachtung zeigt, dass die Werthe von  $t_r$  und jene von  $V$  bei den oben angeführten Säuren<sup>1)</sup> in Hyperbelen liegen, die einander sehr ähnlich sind, so versuchte ich wieder die einfachste Lösung; die Function von  $p = V$  als Factor aufzufassen, so dass dann

$$(7) \quad t_r^\circ = A V - B$$

---

<sup>1)</sup> Der allgemeine Werth von  $V$  ist hier:

$$\frac{4.5(2a + 2a + 4)}{aC + 2aH + 2O} = \frac{4.5(2a + 2)}{7a + 16} = V,$$

wo  $a$  ganze und positive Zahlen darstellt. Sonach liegen die für  $V$  geltenden Punkte in einem Hyperbelaste. — Dass sich  $t_r$  als eine Function von  $V$  darstellen lasse, ist auch von vornherein zu erwarten.

wäre, wo  $A$  und  $B$  für eine und dieselbe Reihe von Verbindungen constante Grössen bedeuten. Dies gelang, und führte mich für die obige Reihe auf eine Formel, die sehr befriedigende Resultate gibt, welche indess, so wie die ähnlichen folgenden, nur für den eben entwickelten Fall gilt, nur eine empirische ist und keine weitere Discussion gestattet. Dieselbe ist:

$$t_r^\circ = 340 V - 340. \quad (8)$$

In dem Folgenden sind nun die Werthe von  $t_r$ , wie sich dieselben aus 8) ergeben, angeführt, und um das Urtheil zu erleichtern, in wiefern dieselben den Beobachtungen entsprechen, zugleich die specifischen Gewichte für die Beobachtungstemperatur ( $t$ ) berechnet nach dem Ausdrucke:

$$s_t = \frac{s}{1 + 0.001 (t - t_r)} = \frac{s}{1 + 0.001 [t - 340 (\frac{1}{r} - 1)]} \quad (9)$$

welcher aus dem zuvor Gesagten folgt. Da die Übereinstimmung mit den Beobachtungen eine sehr gute ist, so habe ich auch für mehrere Glieder der Reihe das specifische Gewicht voraus bestimmt. Die Werthe für  $t_s - t_r$  werden später zur Sprache kommen.

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t^0$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t^0$	Beobachter oder Z. d. Beobachtung	$t_\sigma$	$t_s$	$t_r$	$t_s - t_r$
Ameisensäure . . . . .	$C H O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	1.1901	0°	{1.2227 bis } {1.2498 }	0°	2 Beob.	+ 1°	99°	- 73.9	173
Essigsäure . . . . .	$C_2 H_3 O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	1.0746	0	{1.0747 — } {1.0801 }	0	6 Beob.	+ 16	118	- 34	152
Propionsäure . . . . .	$C_3 H_5 O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	1.0184	0	1.0616	0	Kopp	+ ?	137	- 9.2	146
Buttersäure . . . . .	$C_4 H_7 O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.9854	0	{0.9775 — } {0.9906 }	0	5 Beob.	- ?	156	+ 7.7	148
Valeriansäure . . . . .	$C_5 H_9 O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.9637	0	{0.9422 — } {0.9560 }	0	8 Beob.	- ?	175	+ 20	155
Capronsäure . . . . .	$C_6 H_{11} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.9292	20	{0.922 — } {0.931 }	26 15	Chevreul } Fehling }	- ?	194	+ 29.3	165
Önanthylsäure . . . . .	$C_7 H_{13} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.93707	0	. . . . .	. . . . .	. . . . .	- ?	213	+ 36.6	176
Caprylsäure . . . . .	$C_8 H_{15} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.9084	21	{0.905 — } {0.911 }	21 20	Perrot } Fehling }	+ 5 + 14.5?	232	+ 42.5	190
Pelargonsäure . . . . .	$C_9 H_{17} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.9015	21	0.903	21	Perrot	+ 18	251	+ 47.3	204
Caprinsäure . . . . .	$C_{10} H_{19} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8877	30	. . . . .	. . . . .	. . . . .	+ 27	. . .	+ 51.4	. . .
Laurinsäure . . . . .	$C_{12} H_{23} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8675	43	. . . . . 1)	. . . . .	. . . . .	+ 43	. . .	+ 57.8	. . .
Myristinsäure . . . . .	$C_{14} H_{27} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8518	54	. . . . .	. . . . .	. . . . .	+ 54	. . .	+ 62.6	. . .
Margarinsäure . . . . .	$C_{16} H_{31} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8386	62	. . . . .	. . . . .	. . . . .	+ 62	. . .	+ 66.4	. . .
Stearinsäure . . . . .	$C_{18} H_{35} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8304	69.4	0.8347	69.2	Kopp	+ 69.2	. . .	+ 69.4	. . .
Cerotinsäure . . . . .	$C_{27} H_{53} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8135	79	. . . . .	. . . . .	. . . . .	+ 79	. . .	+ 79	. . .
Melissinsäure . . . . .	$C_{30} H_{59} O \begin{matrix} \backslash \\ H \end{matrix} \begin{matrix} / \\ O \end{matrix}$	0.8120	80	. . . . .	. . . . .	. . . . .	+ 88	. . .	+ 80	. . .

1) Für den starren Zustand ist  $s' = 0.883$  bei 20° nach Görgy.

Über die vorstehende Tabelle ist Mehreres zu bemerken: Wenn zuerst die berechneten und die beobachteten Werthe des spec. Gewichtes verglichen werden, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung und die berechneten Zahlen, bezüglich deren noch keine Beobachtungen vorliegen, sind demnach als eben so sicher zu betrachten, als es bis jetzt die Beobachtungen selbst sind. Dass der berechnete Werth für Ameisensäure zu niedrig ausgefallen ist, kann nicht geaugnet werden, daran ist jedoch nur die mangelhafte Interpolation von  $-74^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  Ursache, wogegen die Werthe für  $t_r$  im Durchschnitte sicherer erscheinen, als es die Beobachtungen des spec. Gew. sind. Die Schmelzpunkte sind wie die Siedepunkte, bekanntlich nur beiläufige Werthe. Die Siedetemperaturen bei  $360^{\text{mm. B. st.}}$  liegen ganz gewiss auch in einer Curve, die mit den Curven von  $V, t_s, t_r$  gleichen Anfangspunkt hat; jedoch kann man für nicht zu bedeutende Distanzen nach Kopp's Vorgange ganz wohl eine gerade Linie annehmen, so dass für  $\Delta m = 14$  für die Siedetemperatur  $\Delta t_s = 19^{\circ}$  als mittlerer Werth erscheint. Die Differenzen  $t_s - t_r$  sind in Fig. 2, Taf. I dargestellt, wobei für jetzt und fernerhin bemerkt wird, dass dort die Moleculargewichte als Abscissen, die Werthe von  $t_s - t_r$  als Ordinaten aufgetragen sind. Ich komme erst weiter unten hierauf zurück.

Nun gehe ich zu den zusammengesetzten Ätherarten von der Formel  $C_n H_{2n} O_2$  über, bezüglich deren im Allgemeinen das früher Gesagte gilt. Die specielle Untersuchung der Temperaturen  $t_r$ , um die es sich nun wiederum handelt, werde ich weiter nicht anführen, sondern nur die Endresultate mittheilen.

Die Werthe von  $t_r$  liegen wieder in einer Hyperbel<sup>1)</sup>, welche durch die Gleichung

$$t_r^{\circ} = 600 V - 680 \quad (10)$$

dargestellt werden kann, wodurch den Beobachtungen genügend entsprochen wird. Für das specifische Gewicht folgt daraus:

$$s_t = \frac{s}{1 + 0.001 \left[ t - 600 \left( \frac{1}{s} - 1.13 \right) \right]} \quad (11)$$

Die folgende Tafel enthält die Vergleichung der berechneten und beobachteten specifischen Gewichte in der früheren Weise.

<sup>1)</sup> Für  $V$  ergibt sich natürlich wieder derselbe Ausdruck, wie er zuvor bei den isomeren Säuren angeführt worden ist.

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t^0$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t^0$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	$t_s$	$t_r$	$t_s - t$	Bemerkung
Ameisensaures Methyl	$\left. \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$	0·9740	0°	0·9984	0°	Kopp	36°	— 140°	176	
Essigsaures Methyl ...	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$	0·9376	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot9362 \text{ bis} \\ \{0\cdot9328 \end{array} \right\}$	0	3 Beob.	55	— 96·2	141	
Ameisensaures Äthyl .	$\left. \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$	0·9376	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot9447 \text{ bis} \\ \{0\cdot9357 \end{array} \right\}$	0	4 Beob.				
Isomere Äther . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0·9170	0	. . . . .	. . . . .	. . . . .	74	— 66·3	140	
Essigsaures Äthyl . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$	0·9170	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot9105 \text{ —} \\ \{0\cdot9069 \end{array} \right\}$	0	4 Beob.				
Isomere Äther . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0·9040	0	. . . . .	. . . . .	. . . . .	93	— 44·7	138	
Buttersaures Methyl ..	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$	0·9040	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot9210 \text{ —} \\ \{0\cdot9091 \end{array} \right\}$	0	2 Beob.				
Propionsaures Äthyl ..	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$	0·9040	0	0·9231	0	Kopp				
Isomere Äther . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0·8953	0	. . . . .	. . . . .	. . . . .	112	— 28·3	140	
Valeriansaures Methyl	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{O}$	0·8953	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot9015 \text{ —} \\ \{0\cdot8960 \end{array} \right\}$	0	2 Beob.				
Buttersaures Äthyl ...	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$	0·8953	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot9041 \text{ —} \\ \{0\cdot9019 \end{array} \right\}$	0	2 Beob.				
Essigsaures Butyl . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right\} \text{O}$	0·8953	0	0·9004	0	Wurtz				
Ameisensaures Amyl .	$\left. \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{O}$	0·8953	0	$\left. \begin{array}{l} \{0\cdot8996 \text{ —} \\ \{0\cdot8945 \end{array} \right\}$	0	2 Beob.				
Isomere Äther . . . . .	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0·8890	0	. . . . .	. . . . .	. . . . .	131	— 15·4	146	

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t_0$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t_0$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	$t_s$	$t_r$	$t_s - t_r$	Bemerkung
Valeriansaures Äthyl..	$\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_2H_5 \end{matrix} \bigg\} O$	0·8890	0°	$\left. \begin{matrix} 0\cdot8831 \text{ bis} \\ 0\cdot8824 \end{matrix} \right\}$	0°	3 Beob.				
Essigsäures Amyl ....	$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{matrix} \bigg\} O$	0·8890	0	$\left. \begin{matrix} 0\cdot8837 \text{ bis} \\ 0\cdot8729 \end{matrix} \right\}$	0	3 Beob.				
Isomere Äther .....	$C_8H_{16}O_2$	0·8845	0	.....	..	.....	150°	— 5°	155	
Capronsäures Äthyl ..	$\begin{matrix} C_6H_{11}O \\ C_2H_5 \end{matrix} \bigg\} O$	0·8845	0	0·882	18	Fehling				
Isomere Äther .....	$C_9H_{18}O_2$	0·8809	0	.....	..	.....	169	+ 3·5	172	
Caprylsaures Methyl .	$\begin{matrix} C_8H_{15}O \\ CH_3 \end{matrix} \bigg\} O$	0·8809	0	0·882	?	Fehling				
Isomere Äther .....	$C_{10}H_{20}O_2$	0·8781	0	.....	..	.....	188	+ 10·7	199	
Caprylsaures Äthyl...	$\begin{matrix} C_8H_{15}O \\ C_2H_5 \end{matrix} \bigg\} O$	0·8781	0	0·8738	15	Fehling				
Valeriansäures Amyl..	$\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_5H_{11} \end{matrix} \bigg\} O$	0·8781	0	0·8793	0	Kopp				
Isomere Äther .. ....	$C_{11}H_{22}O_2$	0·8627	15	.....	..	.....	207	+ 16·8	224	
Pelargonsäures Äthyl .	$\begin{matrix} C_9H_{17}O \\ C_2H_5 \end{matrix} \bigg\} O$	0·8627	15	0·86	?	Cahours				
Isomere Äther .....	$C_{12}H_{24}O_2$	0·8608	15	.....	..	.....	.....	+ 22		
” ” .....	$C_{13}H_{26}O_2$	0·8591	15	.....	..	.....	.....	+ 26·5		
” ” .....	$C_{14}H_{28}O_2$	0·8534	20	.....	..	.....	.....	+ 30·5		
Laurinsaures Äthyl...	$\begin{matrix} C_{12}H_{23}O \\ C_2H_5 \end{matrix} \bigg\} O$	0·8534	20	0·86	20	Görgey	.....	.....	.....	$t_s = -10$



In der eben angeführten Zusammenstellung sind mehrere Beobachtungen nicht angeführt, weil dieselben schon durch ihre mangelhafte Übereinstimmung mit anderen als unrichtig erkannt werden können: Kopp hat sie bereits als solche bezeichnet und angeführt. Fehling's Angabe bezüglich des capronsäuren Methyls ( $s' = 0.8977$  bei  $18^\circ$ ), so wie dessen fast sämtliche Beobachtungen an den von ihm aus einer weniger reinen Capronsäure und Caprylsäure erhaltenen Präparaten, erweisen sich als mehr oder weniger unrichtig, die specifischen Gewichte sind sämtlich zu hoch. Hinsichtlich der Siedepunkte hat Kopp dasselbe bemerkt und auf den Grund davon hingewiesen.

Die Übereinstimmung der berechneten Zahlen mit den Beobachtungsergebnissen ist hier wieder ganz zufriedenstellend; wegen des Ameisensäuren Methyls ist dasselbe, wie oben bei der Ameisensäure, zu bemerken.

Die Reihe der Alkohole von der Formel  $C_n H_{2n+2} O$ , die jetzt besprochen werden soll, ist in ihren höheren Gliedern noch wenig bekannt; die betreffenden Beobachtungen sind unsicher und unzuverlässig. Daher wurden bei der Rechnung bloß die Angaben über Äthylalkohol und Amylalkohol benutzt, die übrigen Beobachtungen nur ganz beiläufig berücksichtigt.

So ergab sich die Gleichung

$$(12) \quad t_r = 1120 V - 1360.$$

Die Curve von  $t_r$  1) läuft bei höherem Moleculargewichte mit der Curve der Schmelzpunkte zusammen, so wie es früher bei den Säuren bemerkt worden ist. Für das specifische Gewicht gilt demnach

$$(13) \quad s_t = \frac{s}{1 + 0.001 \left[ t - 1120 \left( \frac{t}{s} - 1.2143 \right) \right]}$$

Die meisten berechneten Werthe für das specifische Gewicht sind hier als Vorausbestimmungen zu betrachten.

1) Bei den Alkoholen ist  $V = \frac{4.5 (2a + 2a + 4)}{aC + (2a + 2)H + O} = \frac{4.5 (2a + 2)}{7a + 9}$ , bei den Aldehyden  $C_n H_{2n} O$  hingegen  $V = \frac{4.5 (2a + 1)}{7a + 8}$ , wo  $a$  nur ganze und positive Werthe haben kann. Beide Gleichungen geben Punkte an, die in je einem Hyperbelaste liegen.

N a m e	Formel	Spec.Gew. berechnet	bei $t^0$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t^0$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	$t_s$	$t_r$	$t_s - t_r$	Bemerkung
Methylalkohol .....	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	0·8081	0°	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot8138 \\ 0\cdot8207 \end{array} \right. -$	0°	7 Beob.	59°	- 100°	159	
Äthylalkohol .....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	0·8148	0	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot8056 \\ 0\cdot8151 \end{array} \right. -$	0	Beob.	78	- 45·4	123	
Propylalkohol .....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	0·8097	15	. . . . . 1)	. .	. . . . .	97	- 16	113	
Butylalkohol .....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	0·8093	18·5	0·8032	18·5	Wurtz	116	+ 2	114	
Amylalkohol <sub>1</sub> .....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	0·8268	0	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot8248 \\ 0\cdot8297 \end{array} \right. -$	0	7 Beob.	135	+ 14·5	120	$t_s = -21$ Apj. - 23 Pier.

1) Berthelot's Beobachtung  $s^0 0\cdot81 = 7$  bei  $17^0$  bezieht sich nach dessen Bemerkung auf ein wasserhaltiges Präparat.

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t^0$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t^0$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	$t_s$	$t_r$	$t - t_r$	Bemerkung
Caprylalkohol . . . . .	$C_8H_{17}\}O$ H)	0·8290	0°	0·833	0°	Faget	154°	+23°5	130	
Önanthylalkohol . . . . .	$C_7H_{15}\}O$ H)	0·8178	15	(0·792	16·5	Wills $t_s=178$ )	173	+30·3	143	
Caprylalkohol . . . . .	$C_8H_{17}\}O$ H)	0·8190	15	?	. .		192	+35·6	156	
Caprinylalkohol . . . . .	$C_{10}H_{21}\}O$ H)	0·8102	20		. .		. . .	+45·5	. . .	
Cetylalkohol . . . . .	$C_{16}H_{33}\}O$ H)	0·7973	48		. .		. . .	+56·2	. . .	$t_s=48^\circ$
Cerotylalkohol . . . . .	$C_{27}H_{55}\}O$ H)	0·7857	65		. .		. . .	+65·5	. . .	$t_s=79$

Zu den Aldehyden von der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}O$  übergehend bemerke ich, dass es auch hier mit den Beobachtungen des specifischen Gewichtes nicht allzugünstig aussieht. Es sind deren nur wenige, die so zuverlässig wären, dass sich darauf eine einigermaßen sichere Rechnung gründen liesse. Ich habe bei Ermittlung der Werthe von  $t_r$  die vorhandenen Zahlen gleichförmig berücksichtigt, und gelangte zu einem Ausdrucke, der denselben ziemlich gut entspricht. Zu bemerken ist, dass hier fast dieselben Constanten auftreten, als bei den vorher besprochenen Alkoholen. Est ist nämlich

$$t_r = 1133 V - 1360 \quad (14)$$

wonach für das specifische Gewicht der Ausdruck

$$s_r = \frac{s}{1 + 0.001 (t - 1133 [\frac{1}{t} - 1.2003])} \quad (15)$$

folgt. Ich erwähne noch, dass für den Verlauf der Siedetemperaturen wieder eine gerade Linie angenommen wurde, so dass für  $\Delta m = 14$  bei den Siedepunkten  $\Delta t_s = 26^\circ$  als mittlerer Werth entfällt. Dies stimmt mit den Beobachtungen recht wohl überein, nur bei Propylal ist die Abweichung derart, dass die Beobachtung Guckelberger's eher dem Siedepunkte des Acetons entspricht:

angenommen:		beobachtet:	
$C_2H_4O$	$t_s = 21^\circ$	$t_s = 19.8^\circ$	$— 22^\circ$
$C_3H_6O$	$t_s = 47$	$t_s = 55$	$— 60$
$C_4H_8O$	$t_s = 73$	$t_s = 68$	$— 73$
$C_5H_{10}O$	$t_s = 99$	$t_s = 92$	$— 100$
$C_6H_{12}O$	$t_s = 125$	$t_s =$	
$C_7H_{14}O$	$t_s = 151$	$t_s = 155$	$— 158$
$C_8H_{16}O$	$t_s = 177$	$t_s = 171$	$— 178$
$C_9H_{18}O$	$t_s = 203$	$t_s =$	
$C_{10}H_{20}O$	$t_s = 229$	$t_s = 228$	$— 230^1)$

Zu dem Folgenden sind die Beweise für die annähernde Richtigkeit des Ausdruckes (14) nebst einigen Vorausbestimmungen angeführt.

Zu bemerken ist wiederum, dass bei höherem Moleculargewichte die Curve für  $t_r$  sich mit der Linie des Schmelzpunktes nahezu vereinigt.

1) Durch Williams' Beobachtungen an dem Rautenöle sind Cahours' und Gerhardt's Resultate bezüglich des Caprinaldehydes in Zweifel gestellt worden. Die von Williams dargestellte Verbindung  $C_{11}H_{22}O$ , welche derselbe Enodyl-Aldehyd nennt, entspricht indess durch ihre physikalischen Eigenschaften ( $s' = 0.8497$  bei  $15^\circ$ ,  $t_s = 213^\circ$ ,  $t_e = + 7^\circ$ ) besser der Reihe der Acetone.

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t_0$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t_0$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	$t_s$	$t_r$	$t_s - t_r$	Bemerkung
Acetylhydrür.....	$C_2H_3O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8148	0°	$\left\{ \begin{array}{l} 0·8009 \\ 0·813 \end{array} \right. -$	0°	3 Beob.	21°	—200°	221	
Propionylhydrür.....	$C_3H_5O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8047	15	0·79	15	Guckelberger	47	—129	176	
Butyrylhydrür.....	$C_4H_7O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8081	15	$\left\{ \begin{array}{l} 0·800 \\ 0·821 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ 22 \end{array} \right.$	„ Chancel	73	— 85	158	
Valerylhydrür.....	$C_5H_9O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8231	0	$\left\{ \begin{array}{l} 0·8197 \\ 0·8411 \end{array} \right.$	0	3 Beob.	99	— 55·4	154	
Capronylhydrür.....	$C_6H_{11}O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8148	15		..		125	— 34	159	
Onanthylhydrür.....	$C_7H_{13}O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8277	7	0·8271	7	Bussy	151	— 17·9	169	
Caprylhydrür.....	$C_8H_{15}O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8194	15	$\left\{ \begin{array}{l} 0·818 \\ 0·820 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19 \\ ? \end{array} \right.$	Bouis Limpricht	177	— 5·4	182	
Pelargylhydrür.....	$C_9H_{17}O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8221	15		..	..	203	+ 4·8	198	
Caprinylhydrür.....	$C_{10}H_{19}O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8254	15	0·837	18	Cahours	229	+ 13	216	$t = -20$
Margarylhydrür.....	$C_{16}H_{31}O \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right.$	0·8025	50		..	..	..	+ 42	..	$t_s=50^\circ t_r=52^\circ$

Es wäre von Interesse, noch bei anderen Gruppen zusammengehöriger Verbindungen eine gleiche Untersuchung durchzuführen, wenn sie für eine genügende Anzahl von Beobachtungen vorläge. Dies letztere ist leider nicht der Fall, vielmehr existiren für mehre Reihen keine, für andere wenige und unsichere Angaben.

Die Acetone der Zusammenstellung  $C_nH_{2n}O$ , welche in dieser Richtung sehr wenig, die Ölsäuren  $C_2H_{2a-2}O_2$ , die gar nicht beobachtet sind, versprechen interessante Resultate; eben so die Glycole  $C_nH_{2n+2}O_2$  und deren Derivate<sup>1)</sup>. Sehr eigenthümlich ist das Ergebniss der Beobachtungen Wurtz's, dass die bisher von ihm dargestellten Glycole bezüglich des Verlaufes der Siedetemperaturen das umgekehrte Verhältniss wie die übrigen bekannten Verbindungen zeigen. Der genannte Beobachter fand nämlich:

für Äthylglycol	$C_2H_6O_2$	$t_r = 197 \cdot 5^\circ$
„ Propylglycol	$C_3H_8O_2$	$t_r = 188$
„ Amyl glycol	$C_5H_{12}O_2$	$t_r = 177$

Doch sind die hier gewonnenen Erfahrungen noch zu neu, als dass sich schon jetzt etwas Bestimmtes hierüber urtheilen liesse.

Über die Gruppen der Benzoësäure, ferner über die der Kohlenwasserstoffe sind zwar mehre Beobachtungen vorhanden, doch halte ich dieselben noch nicht für hinreichend, um eine genauere Untersuchung daran zu knüpfen.

Ich schliesse daher vorläufig dieses Verfahren ab, und will nun die für  $t_r$  gefundenen Ausdrücke zusammenstellen.

Es wurde berechnet:

a) für die Säuren	$C_n H_{2n} O_2$	$t_r = 340 V - 340$
b) „ „ zus. Äther	$C_n H_{2n} O_2$	$t_r = 600 V - 680$
c) „ „ Alkohole	$C_n H_{2n+2} O$	$t_r = 1120 V - 1360$
d) „ „ Aldehyde	$C_n H_{2n} O$	$t_r = 1133 V - 1360$

Wird hier, dem Ausdrucke (7) entsprechend  $T = 260$  gesetzt, eben so  $t_r + 260 = T_r$  und die Zahl  $260 = h$ , so erhalten diese Gleichungen die Form:

a)	$Tr = h (1 \cdot 3 V - 0 \cdot 3)$
b)	$Tr = h (2 \cdot 3 V - 1 \cdot 6)$
c)	$Tr = h (4 \cdot 3 V - 4 \cdot 2)$
d)	$Tr = h (4 \cdot 36 V - 4 \cdot 2)$

<sup>1)</sup> In der früheren Abhandlung ist Diäthylglycol irrthümlich mit der Formel  $C_6H_{14}O$  statt  $C_6H_{14}O_2$  angesetzt, ebenso ist Seite 39 die Zeile mit  $C_2H_3Cl$  zu streichen.

Obwohl nun diese Formeln nur empirische sind, und die Werthe von  $T_r$  einem Gesetze folgen, das sich auf die eben versuchte Weise nicht darstellen lässt, so zeigen doch hier, bei Verbindungen die in chemischer Beziehung in einem einfachen Verhältnisse stehen, die Constanten ebenfalls so einfache Beziehungen, dass zu erwarten steht, es werde eine Lösung der Aufgabe, deren ein specieller Fall hier besprochen wurde, binnen nicht allzu langer Zeit gelingen.

Alle einzelnen Ergebnisse der vorher gepflogenen Untersuchung halte ich für fernere Bestätigungen des früher von mir besprochenen Volumsgesetzes und für eine Anregung auch ferner, wenn gleich mit geringen Kräften, zu versuchen, ob man sich auf Grund der bisherigen Erfahrungen der Erkenntniss des allgemeinen Gesetzes nähern könne, das diese Classe von Naturerscheinungen beherrscht.

Nachdem im Früheren für die Theorie nur geringe Andeutungen, für das praktische Bedürfniss hingegen einige brauchbare Formeln gewonnen wurden, will ich noch darauf hindeuten, dass in letzterer Beziehung noch mehrere günstige Momente hervortreten. Es wurden früher bei den einzelnen Verbindungen die Werthe  $t_s - t_r$  angeführt, Zahlen also, welche angeben, in welcher Distanz vom Siedepunkt (bei mittlerem B. St.) das relat. Volum die Grösse  $V$  erreicht, sonach  $s' = s$  wird. Jene Werthe sind ferner in Fig. 2, Taf. I, graphisch dargestellt worden. Bei dem Vergleiche der letzteren mit den entsprechenden Grössen bei andern Verbindungen zeigt sich nun, dass bei Körpern, die gleiche chemische Reactionen zeigen, bei gleicher Moleculargrösse das relative Volumen  $V = \frac{nc}{m}$  in ungefähr derselben Distanz vom Siedepunkte eintritt. Um daher zu erfahren, bei welcher Temperatur ungefähr  $s' = s$  wird, ist es am bequemsten aus Fig. 2, wo für diesen Zweck  $t_s - t_r = d$  als Function von  $m$  eingetragen ist, den entsprechenden Werth von  $d$  zu entnehmen und denselben von der Siedetemperatur abzuziehen. Demnach ist man auch im Stande, den Siedepunkt bekannt vorausgesetzt, das specifische Gewicht für eine beliebige Temperatur ( $t$ ) ungefähr zu berechnen, nach der Formel:

$$(16) \quad s_t = \frac{s}{1 + 0.001(t + d - t_s)}$$

worin wie früher

$$s = \frac{m}{nc}.$$

Es tritt nun der bemerkenswerthe Umstand ein, dass bei den Verbindungen, die — wie man zu sagen pflegt — noch vertretbaren metallischen Wasserstoff enthalten (Hydride), für je eine Gruppe, die im Allgemeinen dieselben Reactionen zeigt, je eine Curve von  $d$  gilt, wogegen bei allen übrigen Verbindungen, die also keinen metallischen Wasserstoff enthalten (Anhydride), eine mittlere Curve für  $d$  angenommen werden kann, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, nach den Werthen

für $m = 60$	$d = 155$
„ $m = 80$	$d = 140$
„ $m = 100$	$d = 138$
„ $m = 120$	$d = 144$
„ $m = 140$	$d = 160$
„ $m = 160$	$d = 183$
„ $m = 180$	$d = 210$

Die Berechnung des specifischen Gewichtes nach (16) ist nun sehr einfach, z. B.

Für Benzoësäure  $C_7H_6O_2$  ist  $s = \frac{122}{4.5 \times 24} = 1.1296$ , aus der Curve für Säuren entnimmt man für  $m = 122$ ,  $d = 170$ , ferner ist  $t_s = 253^\circ$  und um das specifische Gewicht bei  $121^\circ$  zu berechnen, hat man  $t + d - t_s = 38$ . Hiernach findet man  $s_t = \frac{s}{1.038} = 1.0882$  bei  $121$ ; Kopp's Beobachtung dagegen ergibt  $s_t = 1.0838$  bei  $121^\circ$ .

Für oxalsaures Äthyl  $C_6H_{10}O_4$  ist  $s = \frac{146}{4.5 \times 30} = 1.0815$ , der Siedepunkt  $t_s = 186$ . Aus der Curve für Anhydride hat man sogleich für  $m = 146$ ,  $d = 166$ ; setzt man  $t = 0$ , so ist  $t + d - t_s = -20^\circ$ . Hiernach findet man  $s_t = \frac{s}{0.98} = 1.1035$  bei  $0^\circ$ , während bei drei Beobachtungen  $s_t = 1.1016$  bis  $1.0998$  gefunden wurde.

Die bereits früher angeführten Verbindungen geben natürlicherweise nach ein und der andern Formel dieselben Zahlen; für die zusammengesetzten Äther  $C_n H_{2n} O_2$  findet man nach (16) und den zuletzt genannten Zahlen nahezu dieselben Werthe für das specifische Gewicht, wie sie oben angeführt wurden. Die Anwendbarkeit jener Ausdrücke auf andere Verbindungen mögen die folgenden Beispiele veranschaulichen:



N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t^{\circ}$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t^{\circ}$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	Bemerkung
Anhydride:							
Phenylsaurer Methyl .	$\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \\ CH_3 \end{array} \right\} O$	0·9970	15°	0·991	15°	Cahours	$t_s = 152^{\circ}$
Benzoësaures Methyl .	$\left. \begin{array}{l} C_7H_5O \\ CH_3 \end{array} \right\} O$	1·1128	0	1·1026 1·116	0 0	Kopp Dumas, Pelig.	" = 190
Benzoësaures Äthyl ..	$\left. \begin{array}{l} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$	1·0839	0	1·0620— 1·0764	0	4 Beob.	" = 209
Benzoësaures Amyl ...	$\left. \begin{array}{l} C_7H_5O \\ C_5H_{11} \end{array} \right\} O$	1·0058	0	1·0039	0	Kopp	" = 260
Zimmtsaurer Methyl ..	$\left. \begin{array}{l} C_9H_7O \\ CH_3 \end{array} \right\} O$	1·1241	0		. 1)		" = 241
Zimmtsaurer Äthyl ...	$\left. \begin{array}{l} C_9H_7O \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$	1·0950	0	1·0656	0	Kopp	" = 260
Kohlensaures Äthyl...	$\left. \begin{array}{l} CO \\ 2(C_2H_5) \end{array} \right\} O_2$	0·9907	0	0·9955 0·9998	0 0	Ettling Kopp	" = 26
Oxalsaures Methyl ...	$\left. \begin{array}{l} C_2O_2 \\ 2(CH_3) \end{array} \right\} O_2$	1·1550	50	1·1566	50		" = 162
Oxalsaures Äthyl.....	$\left. \begin{array}{l} C_2O_2 \\ 2(C_2H_5) \end{array} \right\} O_2$	1·1035	0	1·0998— 1·1016	0	3 Beob.	" = 186

1) E. Kopp's Angaben: für zimmtsaurer Methyl  $s' = 1·106$  bei ?, für zimmtsaurer Äthyl  $s = 1·126$  bei 0°, ebenso Marchand's Angabe für letztere Verbindung sind, wie bereits H. Kopp nachwies, unrichtig.

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t^{\circ}$	Spec. Gewicht beobachtet	bei $t^{\circ}$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	Bemerkung
Bernsteinsaures Äthyl.	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ 2(\text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix} \text{O}_2$	1·0351	0°	1·0718	0°	Kopp	$t_s = 217^{\circ}$
Essigsäure-Anhydrid .	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix} \text{O}$	1·1333	0	$\begin{matrix} 1·095 \\ 1·0969 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}$	Gerhardt Kopp	„ = 138
Buttersäure-Anhydrid.	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \end{matrix} \text{O}$	0·9733	12	0·978	12	Gerhardt	„ = 190
Valeriansäure-Anhydrid	$\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \end{matrix} \text{O}$	0·9274	15	0·934	15	Chiozza	„ = 215
Äthyläther . . . . .	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{O}$	0·7420	0	$\begin{matrix} 0·7341 \\ 0·7400 \end{matrix}$	0	5 Beob.	„ = 34
Amyläther . . . . .	$\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{O}$	$\begin{matrix} 0·7808 \\ 0·7980 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 22 \\ 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0·779 \\ 0·7994 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 22 \\ 0 \end{matrix}$	Rieckher Wurtz	„ = 180
Äthyl-Butyläther . . . . .	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{O}$	0·7599	20	0·7507	?	„	„ = 80
Butyryl-Methyl . . . . .	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{O}$	0·8433	0	0·827	0	Friedel <sup>1)</sup>	„ = 111

<sup>1)</sup> Limpricht's Angabe für Methyl-Butyron  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $s = 0·827$  bei  $10^{\circ}$  widerspricht schon der allgemeinen Erfahrung, dass in derselben Reihe von Verbindungen bei abnehmendem Moleculargewicht das spezifische Gewicht (bezogen auf dieselbe Temperatur) zunehme. Das spezifische Gewicht dieser Substanz muss demnach jedenfalls grösser sein als das an Butyl-Butyron beobachtete: das erstere berechnet sich  $s = 0·8536$  bei  $10^{\circ}$ . Ebenso halte ich Friedel's Angabe für Butyryl-Methyl für ungenau.

N a m e	Formel	Spec. Gew. berechnet	bei $t^0$	Spec. Gewicht berechnet	b: $t^0$	Beobachter oder Zahl der Beobachtungen	Bemerkung
Butyryl-Äthyl . . . . .	$\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$	0·8444	0°	0·833	0°	Friedel	$t_z = 128^\circ$
Benzoyl-Methyl . . . . .	$\begin{matrix} C_7H_5O \\ CH_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$	1·0661	15	1·032	15		„ = 198
Butyl-Butyron . . . . .	$\begin{matrix} C_7H_{13}O \\ C_4H_9 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$	0·8295	20	0·828	20	Limpricht	„ = 222 <sup>1)</sup>
Alkohole:							
Phenylalkohol . . . . .	$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$	1·0625	35	1·0597	32·9	Kopp	„ = 188
Benzoylalkohol . . . . .	$\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$	1·0725	0	1·0628	0		„ = 207
Aldehyde:							
Benzoylhydrür . . . . .	$\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right.$	1·0860	0	1·0636	0		„ = 179
Cumylhydrür . . . . .	$\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right.$	0·9673	20	0·9669	20		„ = 236
Säuren:							
Benzoësäure . . . . .	$\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$	1·0882	121	1·0838	121	„	„ = 253

<sup>1)</sup> Siehe die Note der vorigen Seite.

Die Übereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten erscheint völlig befriedigend, um so mehr wenn man bedenkt, dass die Siedepunkte nicht genau bekannt sind, mehrere Grade Unterschied aber schon einen bedeutenden Einfluss auf das Rechnungsergebnis üben; ferner dass die Werthe von  $d$  wieder anderen Beobachtungen entnommen sind und dass die angewendete Interpolations-Formel für die Ausdehnung nur beiläufige Werthe liefert.

Neben dem, dass das Vorstehende ein Mittel angibt, von dem Siedepunkte ausgehend, das relative Volum annähernd zu berechnen, liefert es andererseits einen ferneren praktischen Beweis für den innigen Zusammenhang zwischen der Expansivkraft der Gase, der Volumsgrösse und Ausdehnung der entsprechenden Flüssigkeiten und den zugehörigen Temperaturen. Endlich veranlassten mich die zuvor besprochenen Ergebnisse meiner Untersuchung auf ein Thema zurückzukommen, über das ich mich schon in der früheren Abhandlung ausgesprochen habe.

Ich bin sogleich im Anfange von dem Grundsätze ausgegangen, dass die überhaupt gebräuchliche Gliederung der chemischen Formel bei diesen Untersuchungen nicht in Betracht komme. Hierin wollte ich nun nicht gerne missverstanden werden.

Ich behauptete, die Gliederung der Formel, die Construction der sogenannten rationellen Formel dürfe hier nicht berücksichtigt werden: Was im Einzelnen darüber zu sagen wäre, hat C. Gerhardt im 4. Bande seines *Traité* genügend auseinandergesetzt, so dass ich darauf verweisen kann. Um indess meine Behauptung selbst zu rechtfertigen, will ich Folgendes erwähnen.

Wir wissen, wie ehemals, so auch jetzt noch immer Nichts über die absolute Constitution, über den Gleichgewichtszustand der chemischen Verbindungen, eben so wenig kennen wir die Bewegung, welche wir chemische Reaction nennen. Die Formel kann nur den Zweck haben, den Anfangszustand und das Endresultat der Reaction nach dem Gesetze der Erhaltung der Masse zu vergleichen. Diese Formel ist daher immer eine Gleichung, die nach den verschiedenen Reactionen auch für eine und dieselbe Substanz verschieden sein kann: Ein einzelnes Glied derselben drückt in dieser Beziehung nichts aus, durch seine Construction jedoch erinnert es uns an eine, oder — was den hohen Vorzug der Gerhardt'schen Schreibweise ausmacht — an mehrere Reactionen.

Andererseits aber muss eingestanden werden, dass wir, wenn mehrere Verbindungen gegenüber je ein und demselben Körper immer dieselben Reactionen zeigen, mit Recht schliessen, dass der Gleichgewichtszustand dieser Verbindungen derselbe sein möge; einen Ausdruck für die Art dieses Zustandes wird nie eine Gliederung der chemischen Formel zu geben im Stande sein, um so mehr, wenn man die letztere dazu bestimmen will, die gegenseitige Lagerung der kleinsten Theile anzugeben.

Über die absolute Constitution oder den Gleichgewichtszustand werden uns mit der Zeit die chemischen und die physikalischen Untersuchungen — beide in gleichem Masse — Aufschluss geben: der Ausdruck dafür, wird, neben der empirischen (chemischen) Formel bestehend, wieder nur ein mathematischer sein und eine Function von mehreren Grössen darstellen, die für eine zusammengehörige Reihe von Verbindungen Constante sein werden. Die Erkenntniss des Zusammenhanges der Letzteren, die Ergründung des Principes des chemischen Gleichgewichts und der Bewegung wird erst Gegenstand späterer Forschungen sein können.<sup>1</sup>

---

Das Ergebniss der vorhergehenden Untersuchungen lässt sich kurz in folgende Sätze fassen:

1. Es bestätigt sich auch bei genauerer Würdigung der Beobachtungen das Gesetz: dass die relativen Volumina flüssiger Verbindungen sich verhalten wie umgekehrt die mittleren Massen der enthaltenen Atome; in Zeichen:

$$V' : V'' = \frac{m''}{n''} : \frac{m'}{n'}$$

2. Dieses tritt genau ein, d. h. die Einwirkung der Temperatur und des Druckes (letzteren constant vorausgesetzt) werden eliminirt bei Temperaturen, die sich als einfache Functionen von  $V$  annähernd darstellen lassen.
3. Die Distanz zwischen diesen Temperaturen und dem Siedepunkte (bei mittl. B. St.) ist bei gleichem Moleculargewichte für ähnliche Verbindungen ungefähr gleich.

4. Körper, die in Bezug auf ihre chemischen Reactionen zusammen gehören, zeigen in diesen Beziehungen dieselben Verhältnisse.

## II.

Nachdem im Früheren Mittel gewonnen wurden, die Temperatur annähernd zu bestimmen, bei welcher das relative Volumen die Grösse  $V = \frac{nc}{m}$  erreicht, so ist es auch durch Benützung der ersteren möglich, aus dem specifischen Gewichte von Verbindungen die nicht zu der Gruppe  $C_a H_b O_c$  gehören, sondern andere Radicale enthalten, die Zahl  $\alpha$  für einzelne der Letzteren mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen als es früher möglich war: dies ist überdies um so nothwendiger, als diese Zahlen die Basis abgeben, auf Grund deren erst eine weitere Untersuchung thunlich ist <sup>1)</sup>.

Ich kann mich im Folgenden, wo mehrere solche Werthe berechnet werden sollen, auf die zuvor gemachte Erfahrung stützen: dass innerhalb derselben Gruppe ähnlicher Verbindungen bei gleichem Moleculargewichte  $d$  nahezu gleich bleibt, und dass, wenn  $d$  als Function von  $m$  construirt wird, sich für ähnliche Verbindungen eine mittlere Curve ergibt, die den Beobachtungen gut entspricht.

Man kann folgerecht schliessen, dass dieser Satz auch bei anderen Verbindungen gelten müsse, da fernere Radicale hier keinen Unterschied machen als dass sie andere Äquivalent- und Atomzahlen in die Rechnung bringen.

Doch lässt sich auch die Richtigkeit dieser Folgerung durch die That nachweisen, und zwar am besten an isomeren Verbindungen, die verschiedene Siedepunkte haben. Zu diesem Zwecke will ich einige Chlorverbindungen anführen, die alle als Anhydride zu betrachten sind.

Wenn diese nun den obigen Satz bestätigen sollen, so müssen sie in gleicher Distanz vom Siedepunkte nahezu gleiches specifisches Gewicht haben, da die Ausdehnung bei denselben nicht sehr verschieden ist, und dies ist auch der Fall:

---

<sup>1)</sup> Ich nenne wie früher  $\alpha$  die Atomzahl der sogenannten Elemente und beharre bei dieser Auffassung, weil sie dem Volumsgesetze einen sehr einfachen Ausdruck gibt, und überdies jene Zahlen ihrem Namen entsprechende Eigenschaften zeigen,

Dreifach gechlortes Äthylchlorür

$C_2H_2Cl_3Cl$  spec. Gew. = 1.530 bei 17° Regnault  $t_s = 102^\circ$  Diff.  $t_s - t = 87^\circ$

Zweifach gechlortes Äthylchlorür

$C_2H_2Cl_2Cl_2$  spec. Gew.  $\left\{ \begin{array}{l} = 1.5234 \text{ bei } 50^\circ \text{ Regnault} \\ = 1.5325 \text{ „ } 50 \text{ Pierre} \end{array} \right\} t_s = 137^\circ \text{ Diff. } t_s - t = 87^\circ$

Zweifach gechlortes Äthylchlorür

$C_2H_3Cl_2Cl$  spec. Gew.  $\left\{ \begin{array}{l} = 1.3465 \text{ bei } 0^\circ \text{ Pierre} \\ = 1.3979 \text{ „ } 0 \text{ Regnault} \end{array} \right\} t_s = 75^\circ \text{ Diff. } t_s - t = 75^\circ$

Gechlortes Äthylchlorür

$C_2H_3ClCl_2$  spec. Gew.  $\left\{ \begin{array}{l} = 1.3627 \text{ bei } 40^\circ \text{ Pierre} \\ = 1.4181 \text{ „ } 40 \text{ Regnault} \end{array} \right\} t_s = 115^\circ \text{ Diff. } t_s - t = 75^\circ$

Gechlortes Äthylchlorür

$C_2H_4ClCl$  spec. Gew.  $\left\{ \begin{array}{l} = 1.1987 \text{ bei } 0^\circ \text{ Regnault} \\ = 1.2407 \text{ „ } 0 \text{ Pierre} \end{array} \right\} t_s = 65^\circ \text{ Diff. } t_s - t = 65^\circ$

Äthylchlorür

$C_2H_4Cl_2$  spec. Gew.  $\left\{ \begin{array}{l} = 1.2440 \text{ bei } 20^\circ \text{ Regnault} \\ = 1.2516 \text{ „ } 20 \text{ Pierre} \end{array} \right\} t_s = 85^\circ \text{ Diff. } t_s - t = 65^\circ$

Zweifach gechlortes ameisensaures Äthyl

$C_3H_4Cl_2O_2$  spec. Gew. = 1.261 bei 16° Malaguti.

Zweifach gechlortes essigsäures Methyl

$C_3H_4Cl_2O_2$  spec. Gew. = 1.25 bei ? Malaguti.

Diese Beispiele, welche ich anführen musste, weil mir eben keine passenderen bekannt sind, geben zugleich einige Vorstellung von mangelhafter Übereinstimmung der Beobachtungen, wie sie bei den nicht zur Gruppe  $C_a H_b O_c$  gehörigen Verbindungen viel häufiger vorkommt als bei jenen. Eben dadurch wird die Zahl der zur Rechnung brauchbaren Angaben sehr beschränkt, so dass nur ein geringer Theil übrig bleibt, die für zuverlässig gehalten werden können.

Bei Aufsuchung der Werthe von  $\alpha$  musste im Allgemeinen wieder so vorgegangen werden, dass in der Rechnung stets nur Ein Werth für  $\alpha$  unbekannt war. Dies geschah durch den Anschluss an die zuvor behandelten Verbindungen. Da jedoch dann immer noch in einer Gleichung zwei Unbekannte, nämlich  $\alpha$  und  $d$  auftreten, und die Beobachtungen keine genauen Zahlen liefern, so war es nur durch eine Näherungsmethode möglich, zu brauchbaren Werthen für  $\alpha$  zu gelangen.

Zu diesem Zwecke schlug ich, wo es anging, folgenden Weg ein:

Zuerst wurde nach einer Beobachtung, die nahe am Schmelzpunkte angestellt war, der Werth für  $\alpha$  bestimmt und dieser als der

erste Näherungswerth angenommen, da, wie sichs im Früheren gezeigt hat, beim Schmelzpunkte  $s'$  und  $s$  nicht allzu stark differiren.

Mit dieser Zahl wurde nun in die Rechnung eingegangen, um nach der früher angeführten Weise  $t_r$  und hierauf  $d$  zu berechnen. Hierbei wurden Werthe für  $d$  erhalten, die zu beiden Seiten einer Curve lagen, die vor der Hand als mittlere Curve für diese Reihe von Verbindungen galt.

Ebenso wurde bei einer zweiten Reihe in chemischer Beziehung den vorigen ähnlicher Körper verfahren. Nach diesen zwei provisorischen Curven wurde nun eine dritte construiert, die zwischen den beiden vorigen die Mitte hielt, die daher der wahren mittleren schon ziemlich nahe war, und hierauf als solche benützt wurde.

Nach den so gewonnenen Werthen von  $d$  wurden weiter aus passenden Beobachtungen Zahlen für  $\alpha$  als zweite Näherungswerthe berechnet, und schliesslich eine mittlere Zahl als wahrscheinlichster Werth angenommen.

Zur letzteren Berechnung sind offenbar am besten jene Verbindungen zu benützen, welche mehrmals das Radical enthalten, wofür  $\alpha$  zu berechnen ist, um so die Fehler durch eine grössere Zahl zu dividiren.

### Radical Chlor.

$$\text{Cl} = 35.5.$$

Zur Bestimmung des ersten Näherungswerthes für  $\alpha$  kann ich blos Dumas' Angabe für Trichloressigsäure benützen, da mir für Chlorverbindungen sonst keine Beobachtung am Schmelzpunkte bekannt ist.

Trichloressigsäure

$$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2 \text{ spec. Gew.} = 1.615 \text{ bei } 46^\circ \text{ Dumas } t^\sigma = 46^\circ.$$

Es berechnet sich

$$n = \frac{m}{c s'} = \frac{163.5}{4.5 \times 1.615} = 22.50.$$

und hieraus

$$\alpha = \frac{n-9}{3} = 4.50.$$

Zur weiteren Rechnung bestimmte ich nun jene gechlorten Verbindungen, über welche die meisten Angaben vorliegen, nämlich gechlorte Äther, die ich in zwei Abtheilungen bringe; die gewöhn-



lich so genannten gechlorten Äther, und die gechlorten Derivate des Äthylens und dessen Homologen.

Der Werth  $a_{cl} = 4.5$  liefert nun nach den bereits früher angeführten Formeln

$$\frac{s}{s'} = \varepsilon, \quad \varepsilon = 1 + 0.001 \tau, \quad \tau = t - t_r, \quad t_s - t_r = d$$

für  $d$  Werthe, die ich des Raumes wegen nicht im Einzelnen anführen kann, für die sich jedoch, um so mehr da die Unsicherheit der Beobachtungen einen gewissen Spielraum lassen, eine ziemlich regelmässige Curve für die gechlorten Äther ergibt nach den Zahlen:  
 Gechlorte Äther:

für $m = 90$	$d = 110$
„ $m = 100$	$d = 105$
„ $m = 120$	$d = 110$
„ $m = 140$	$d = 115$
„ $m = 160$	$d = 120$
„ $m = 180$	$d = 127$
„ $m = 200$	$d = 135$
„ $m = 240$	$d = 150$
„ $m = 280$	$d = 170$

Bei der andern Reihe von Verbindungen wurde eben so verfahren und auf dieselbe Art eine Zahlenreihe gefunden wie folgt:

Gechlorte Derivate des Äthylens und Homologe:

für $m = 90$	$d = 115$
„ $m = 100$	$d = 110$
„ $m = 120$	$d = 115$
„ $m = 140$	$d = 122$
„ $m = 160$	$d = 130$
„ $m = 180$	$d = 140$
„ $m = 200$	$d = 155$
„ $m = 240$	$d = 180$
„ $m = 280$	$d = 210$

Diese Zahlen sind, dem Charakter der bisherigen Beobachtungen entsprechend, nur beiläufige, doch da die Curven so gelegt sind, dass sie den Beobachtungen nach beiden Seiten hin ungefähr gleich entsprechen, so ist dadurch ein bedeutender Theil der Unsicherheit weggeschafft.

So wie nun oben, bei den zusammengesetzten Äthern, eine mittlere Curve construirt werden konnte, die einer grösseren Gruppe

von Verbindungen, den Anhydriden, zugleich und in gleichem Masse entsprach, so ist dies auch hier angezeigt, da die entsprechenden Werthe beider Curven nicht bedeutend differiren. Da nun weiter kein Grund vorliegt, die eine Reihe mehr zu berücksichtigen, so werden die zweiten Näherungen für  $d$  gerade die Mitte halten können.

Hiernach ergeben sich folgende Werthe:

Gechlorte Anhydride:

für $m = 90$		$d = 112$	
" $m = 100$	Diff. = 10	$d = 107$	Diff. = 5
" $m = 120$	" = 20	$d = 111$	" = 4
" $m = 140$	" = 20	$d = 118$	" = 7
" $m = 160$	" = 20	$d = 125$	" = 7
" $m = 180$	" = 20	$d = 135$	" = 10
" $m = 200$	" = 20	$d = 145$	" = 10
" $m = 240$	" = 40	$d = 165$	" = 20
" $m = 280$	" = 40	$d = 190$	" = 25

Bei Construction dieser Curve wurde zwar nach der Formel  $\epsilon = 1 + 0.001 \tau$  gerechnet; durch das vorige Verfahren ist jedoch der Einfluss der dadurch entstehenden Fehler ganz entfernt und diese Zahlen beruhen nur auf mittleren Werthen der Beobachtungen. Zur weiteren Rechnung werde ich indess jene Interpolationsformel nicht gebrauchen (obwohl die entstehenden Fehler nicht grösser würden als die Differenzen der Beobachtungsergebnisse), damit die gefundenen Zahlen auf wahren Beobachtungswerten beruhen. Somit kann ich nur solche Angaben benützen, wo  $t_r$  eine Beobachtungstemperatur ist, oder wo die Ausdehnung bekannt ist und sich die Beobachtung auf erstere Temperatur reduciren lässt.

Solcher Beobachtungen sind nun zwar nicht viele, doch betreffen sie Verbindungen die mehrmals das Radical Chlor neben wenigen anderen enthalten, und zwar:

### 1. Übergethyltes Äthylen:

$$\text{C}_2\text{Cl}_4 \text{ spec. Gew. } \left. \begin{array}{l} \{1.6490 \text{ bei } 0^\circ \text{ Pierre} \\ \{1.6493 \text{ „ } 0 \text{ Regnault} \end{array} \right\} t_r = 123^\circ.$$

Die Beobachtungen stimmen hier ganz überein. Die nothwendigen Data sind ferner:

$$m = 166$$

$$d = 127 \text{ interpolirt aus der obigen Curve}$$

$$t_s - d = -4^\circ \text{ C} = t_r$$

Demnach können obige Beobachtungen zur Rechnung benützt werden. Es ist:

$$n = \frac{166}{4.5 \times 1.649} = 22.354$$

$$\text{und } \alpha_{\text{Cl}} = \frac{n - 4}{4} = 4.588.$$

## 2. Dreifach gechlortes Äthylchlorür

$\text{C}_2\text{HCl}_3$  spec. Gew. = 1.6627 bei  $0^\circ$  Pierre  $t_s = 154^\circ$

$$m = 202.5$$

$$d = 146$$

$$t_s - d = t_r = 9^\circ.$$

Das spec. Gew. bei  $10^\circ$  ist nach Pierre 1.6475, hiernach:

$$n = \frac{202.5}{4.5 \times 1.6475} = 27315$$

$$\alpha_{\text{Cl}} = \frac{n - 5}{5} = 4.463.$$

## 3. Zweifach gechlortes Äthylchlorür

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  spec. Gew.  $\left\{ \begin{array}{l} = 1.6020 \text{ bei } 0^\circ \text{ Regnault} \\ = 1.6116 \text{ „ } 0 \text{ Pierre} \end{array} \right\} t_s = 137.$

Die Beobachtungen stimmen so überein, dass es gestattet ist, das Mittel aus beiden: 1.6068 zur Rechnung zu benützen.

$$m = 168$$

$$d = 128$$

$$t_r = 9^\circ.$$

Nach Pierre's Beobachtungen reducirt sich obige Mittelzahl zu 1.5925 bei  $10^\circ$

$$m = \frac{168}{4.5 \times 1.5925} = 23.444$$

$$\alpha_{\text{Cl}} = \frac{n - 6}{4} = 4.361$$

## 4. Einfach gechlortes Äthylchlorür

$$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 \text{ spec. Gewicht } \left\{ \begin{array}{l} = 1.4223 \text{ bei } 0^\circ \text{ Pierre} \\ = 1.4464 \text{ „ } 0 \text{ Regnault} \end{array} \right\} t_r = 115.$$

Auch hier kann das Mittel = 1.4343 bei 0° als wahrscheinlicher Werth angenommen werden.

$$m = 133.5$$

$$d = 116$$

$$t_r = -1^\circ.$$

Es berechnet sich nach obiger Zahl

$$m = \frac{133.5}{4.5 \times 1.4343} = 20.684$$

$$\alpha_{\text{Cl}} = \frac{n-7}{3} = 4.561.$$

Es wäre nun zu wünschen, dass auch einige Beobachtungen an Derivaten des Äthylchlorürs zur Rechnung verwendet werden könnten, doch ist dies nicht thunlich, da dort  $t_r$  niemals Beobachtungstemperaturen sind, überdies aber die Beobachtungen sehr wenig übereinstimmen. Immerhin geben die beiläufig auf  $t_r$  reducirten mittleren Werthe für  $\alpha$  die Zahlen 4.57, 4.59 etc. in Übereinstimmung mit den eben Gefundenen.

Auf die letzteren müssen nun nach der Übereinstimmung und Zahl der Beobachtungen die entsprechenden Gewichte vertheilt werden:

Aus 1. . . . .	$\alpha_{\text{Cl}} = 4.588$	Gew. III.
„ 2. . . . .	„ = 4.463	„ I.
„ 3. . . . .	„ = 4.361	„ II.
„ 4. . . . .	„ = 4.561	„ II.

Darnach berechnet sich der wahrscheinlichste Werth für  $\alpha = 4.509$ , wofür ich in der Folge stets annehmen werde:

$$\alpha_{\text{Cl}} = 4.5.$$

**Radical Brom.**

$$\text{Br} = 80.$$

Die Beobachtungen welche am Äthylenbromür am Schmelzpunkte angestellt sind, sollen zur Bestimmung des ersten Näherungswerthes für  $\alpha_{\text{Br}}$  benutzt werden.

(Tschermak.)

## Äthylenbromür

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \text{ spec. Gew. } \left\{ \begin{array}{l} = 2.1601 \text{ bei } 21^\circ \text{ Regnault} \\ = 2.1629 \text{ „ } 20.8 \text{ Pierre} \end{array} \right\} t_\sigma = 20.09^\circ.$$

Das Mittel aus den beiden, gut übereinstimmenden Beobachtungen ist: 2.1615 bei 21°, und man findet hiernach:

$$n = \frac{188}{4.5 \times 2.1615} = 19.33$$

$$\text{und } \alpha_{\text{Br}} = \frac{n - 8}{2} = 5.66.$$

Der letztere Werth wurde nun dazu verwendet, die provisorischen Werthe für  $d$  zu berechnen, und es ward hierauf durch die so gefundenen Punkte die sich aus den bekannten Beobachtungen berechneten, eine mittlere Curve gelegt, die den folgenden Zahlen entsprach:

Gebromte Anhydride;

für $m = 140$		$d = 140$	
„ $m = 180$	Dif. 40	$d = 120$	Dif. 20
„ $m = 220$		$d = 120$	„ 0
„ $m = 260$		$d = 130$	„ 10
„ $m = 300$		$d = 150$	„ 20
„ $m = 340$	„ „	$d = 175$	„ 25
„ $m = 380$		$d = 200$	„ 25
„ $m = 420$		$d = 235$	„ 35
„ $m = 460$	„ „	$d = 280$	„ 45

Für die weitere Rechnung eignen sich nur sehr wenige Beobachtungen, da die meisten nicht genügende Sicherheit besitzen. Ich wähle dazu die folgenden:

## 1. Gebromtes Äthylenbromür

$$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3 \text{ spec. Gew. } \left\{ \begin{array}{l} = 2.620 \text{ bei } 23^\circ \text{ Wurtz} \\ = 2.663 \text{ „ } 0 \text{ Simpson} \end{array} \right\} t_s = 186.$$

Die Beobachtungen stimmen recht wohl überein, da die Differenz der Zahlen ganz gut der Temperaturdifferenz 23° entspricht, was sich, wengleich die Ausdehnung nicht bekannt ist, nach dem schliessen lässt, was über andere Bromide bekannt ist.

$$m = 267$$

$$d = 136 \text{ nach der obigen Curve}$$

$$t_s - d = t_r = 50^\circ.$$

Wird die Ausdehnung angenommen, wie sie die beiden Beobachtungen ergeben, so bestimmt sich  $s' = 2.580$  bei  $46^\circ$  und hiernach

$$n = \frac{267}{4.5 \times 2.58} = 23.00$$

$$\alpha_{Br} = \frac{n - 7}{3} = 5.33.$$

## 2. Äthylenbromür

$C_2H_4Br_2$  spec. Gew. = 1.1615 bei  $21^\circ$ , Mittel aus zwei Beobachtungen  $t_s = 130^\circ$

$$m = 188$$

$$d = 120$$

$$t_r = 10^\circ.$$

Wird die obige Zahl entsprechend den *Pierre*'schen Resultaten auf  $10^\circ$  reducirt wie für den flüssigen Zustand, so ergibt sich  $s' = 1.1825$  bei  $10^\circ$ , darnach

$$n = \frac{188}{4.5 \times 1.1825} = 19.143$$

$$\alpha_{Br} = \frac{n - 8}{2} = 5.57.$$

## 3. Dreifach gebromtes Propylenbromür

$C_3H_5Br_3$  spec. Gew. = 2.601 bei ? *Cahours*  $t = 255^\circ$ .

Die Temperatur ist hier leider nicht angegeben, doch kann man wohl  $15^\circ$  bis  $20^\circ$  annehmen. Die Beobachtung kann so wie die folgende immerhin benützt werden, da sich die Fehler in der Rechnung verkleinern.

$$m = 439$$

$$d = 250$$

$$t_r = 5^\circ.$$

Die obige Angabe sollte nun auf  $5^\circ$  reducirt werden; da dies jedoch nicht angeht, soll dieselbe unverändert in Rechnung genommen werden, weil sich die entstehende Differenz beim Vergleich mit der demnächst zu berechnenden Zahl ungefähr eliminirt; es ist:

$$n = \frac{439}{4.5 \times 2.601} = 37.507.$$

$$\alpha_{\text{Br}} = \frac{n-9}{5} = 5.70.$$

#### 4. Zweifach gebromtes Propylenbromür

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$  spec. Gew. = 2.496 bei ? Cahours  $t_s = 226$

$$m = 360$$

$$d = 190$$

$$t_r = 36^\circ.$$

Hier weicht  $t_r$  im anderen Sinne um gleichviel von der anzunehmenden Beobachtungstemperatur ab, daher wieder die Zahl  $s$  unverändert angenommen werden kann.

$$n = \frac{360}{4.5 \times 2.496} = 32.05$$

$$\alpha_{\text{Br}} = \frac{n-10}{4} = 5.51.$$

Werden nun wieder auf die erhaltenen Zahlen nach der vorigen Weise die entsprechenden Gewichte gelegt, so stellen sie sich wie folgt:

Aus 1. . . . .	$\alpha_{\text{Br}} = 5.33$	Gew. II.
„ 2. . . . .	„ = 5.57	„ II.
„ 3. . . . .	„ = 5.70	„ I.
„ 4. . . . .	„ = 5.51	„ I.

Hiernach berechnet sich für  $\alpha_{\text{Br}}$  als der wahrscheinlichste Werth 5.502. Ich werde in der Folge annehmen:

$$\alpha_{\text{Br}} = 5.5.$$

#### Radical Jod.

$$J = 127.$$

Für dieses Radical können zur Zeit blos die Angaben über Jodmethylen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2$  zur Rechnung benützt werden, indem nur bei dieser Verbindung die Beobachtungen des specifischen Gewichtes nahe am Erstarrungspunkte angestellt sind.

#### Methylenjodür

$$\text{CH}_2\text{J}_2 \text{ spec. Gew. } \begin{cases} = 3.342 \text{ bei } +5^\circ & t_s = +2^\circ \text{ Butlerow,} \\ = 3.345 \text{ „ ?} & t_s = -6^\circ \text{ Brüning,} \end{cases}$$

$$m = 268$$

$$n = \frac{268}{4.5 \times 3.342} = 17.82$$

$$\alpha_J = \frac{n - 4}{2} = 6.91.$$

Brüning stellt für diese Verbindung die unwahrscheinliche Formel  $\text{CHJ}_2\text{O}\frac{1}{2}$  auf. Bei dieser Zusammensetzung könnte sie als zweifach gejedetes Methyloxyd  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4\text{O}$  aufgefasst werden, wofür sich die Dampfdichte zu 19.05 und  $\alpha_J$  zu 7.13 berechnen würde.

Es ist hingegen die berechnete Dampfdichte für Methylenjodür  $= \frac{\text{CH}_2\text{J}_2}{28.91} = 9.27$ ; die beobachtete Dampfdichte ist 9.55 Brüning.

Es sind nur sehr wenige Beobachtungen des specifischen Gewichtes flüssiger Jodverbindungen bekannt; daher würde auch das früher befolgte Verfahren keinen besseren Werth für  $\alpha_J$  liefern. Deshalb bleibe ich bei der eben gefundenen Zahl stehen, wofür ich annehme:

$$\alpha_J = 7.0.$$

Wenn die so eben ermittelten Zahlen auch für jene Verbindungen gelten, die das entsprechende Radical allein enthalten, also für die unzerlegten Körper, so muss auch für diese der Fall  $s' = \frac{m}{nc}$  bei einer dem Schmelzpunkte nahen Temperatur eintreten. Dies gilt auch wirklich für Chlor, Brom, Jod, wie die folgende Vergleichung der für den flüssigen Zustand berechneten und gefundenen Werthe zeigt:

		spec. Gew. <u>berechnet</u>	spec. Gew. <u>beobachtet</u>		
Chlor	. . . Cl <sub>2</sub>	1.7531	1.33	bei ?°	H. Davy u. Faraday.
Brom	. . Br <sub>2</sub>	3.2323	3.2116	„ — 7.40	Pierre (t <sub>c</sub> = — 7.4).
			3.049	bis	
			3.059	bei — 7.40	} Löwig
Jod	. . . . J <sub>2</sub>	4.0317	4.00	„ ?	

Bei dem Beobachtungsergebnisse für flüssiges Chlor ist zu bemerken, dass der Versuch jedenfalls bei einer dem Siedepunkte zu nahe kommenden Temperatur ausgeführt ist, daher die Zahl gegen die Rechnung zu klein erscheinen muss. Die Übereinstimmung bei Brom ist grösser, als sie nach dem Früheren zu erwarten stand. Die Beobachtung für flüssiges Jod ist nicht ohne Weiteres hinzunehmen, doch hat die Zahl, wenn man sie mit der für starres Jod gefundenen



(4·948 bei 17° Gay-Luss.) vergleicht, viele Wahrscheinlichkeit. Der berechnete Werth stimmt mit jenem sehr wohl überein.

Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Zahlen  $\alpha$  mit den Äquivalentzahlen der unzerlegten Radicale in jener Beziehung stehen, wie bei den organischen Radicalen Äquivalentzahl und Anzahl der Atome correspondiren, und ich fand hierin einen ferneren Grund, die mit  $\alpha$  bezeichneten Werthe „relative Atomzahlen der unzerlegten Radicale“ zu nennen. Für die obigen drei Radicale zeigen sich jene Beziehungen in folgenden Zahlen:

	Äquiv.-Z.	Diff.	Atom-Z.	Diff.
Cl .	35·5		4·5	
		44·5		1·0
Br .	80·0		5·5	
		47·0		1·5
J	127·0		7·0	

Obwohl alle diese Zahlen innerhalb gewisser Grenzen unsicher sind, so ist doch so viel sicher, dass fernere Beobachtungen an beiden Zahlenreihen keine so bedeutende Änderungen hervorbringen werden, als dass dadurch obiges allgemeine Resultat berührt würde.

Ich versuche nun noch für eine andere Gruppe von Radicalen die entsprechenden Atomzahlen zu berechnen, wobei ich indess im Voraus bemerke, dass die zu benützendenden Daten so spärlich werden, dass die daraus abgeleiteten Zahlen nicht den Grad von Sicherheit erreichen wie bei den vorher behandelten Radicalen.

### Radical Phosphor.

$$P = 31.$$

Für flüssige Phosphorverbindungen existiren zwar mehrere Beobachtungen des specifischen Gewichtes, doch eignen sich die Bestimmungen an phosphorsauren Äthern wegen des hohen Moleculargewichtes bei geringem Gehalt an Phosphor nicht für eine Berechnung von  $\alpha_P$ , daher ich die am wenigsten ungünstigen Fälle: Chlorphosphor und Bromphosphor wähle. Im Ganzen ist bei Phosphorverbindungen keine Beobachtung am Schmelzpunkte mir bekannt, auch lässt sich keine annähernde Vorausbestimmung von  $t_r$  treffen. Daher nehme ich die Beobachtungsergebnisse geradezu in Rechnung, bloß berücksichtigend, dass das specifische Gewicht nicht zu nahe dem Siedepunkte bestimmt sein dürfe.

## Phosphorchlorür

$\text{PCl}_3$  spec. Gew. = 1·6162 bei 0° Pierre  $t_s = 78^\circ$ .

Da die Entfernung der Beobachtungstemperatur vom Siedepunkte zu gering ist, mag das spezifische Gewicht auf eine niedrigere Temperatur reducirt werden. Nach Pierre's Beobachtungen ist das spezifische Gewicht bei  $-35^\circ$  gleich 1·6809. Letztere Zahl soll in Rechnung genommen werden.

$$m = 137\cdot5$$

$$n = \frac{m}{1\cdot6809 c} = 18\cdot11$$

$$\alpha_p = n - 13\cdot5 = 4\cdot61.$$

## Phosphorbromür

$\text{PBr}_3$ , sp. Gew. = 2·9249 bei 0° Pierre  $t_s = 175^\circ$ .

$$m = 271$$

$$n = \frac{m}{2\cdot9249 c} = 20\cdot59.$$

$$\alpha_p = n - 16\cdot5 = 4\cdot09.$$

Von den beiden berechneten Zahlen hat offenbar die kleinere mehr Wahrscheinlichkeit, da sie einer relativ niedrigeren Temperatur entspricht. Ich werde für künftig annehmen:

$$\alpha_p = 4\cdot0.$$

Die Beobachtung H. Ritter's an Phosphorylbromür  $\text{POBr}_3$ , spezifisches Gewicht = 2·822 bei?  $t_s = 195^\circ$ ,  $t_e = 45 \dots 46^\circ$ , bei der leider die Temperaturangabe fehlt, ergibt für  $\alpha_p$  die Zahl 4·10 in Übereinstimmung mit den vorigen Werthen. Jene Beobachtung scheint daher für den flüssigen Zustand zu gelten.

Für den Körper Phosphor  $\text{P}_4$  steht nun auch zu erwarten, dass beim Schmelzpunkte ungefähr  $s' = \frac{m}{nc}$  sein werde. Der so berechnete Werth stimmt folgendermassen mit den Beobachtungen:

## Phosphor

$\text{P}_4$  spec. Gew. berechnet: 1·7222, beob.: 1·736 bei  $44^\circ$  Kopp,

1·886 „  $45^\circ$  Schrötter.

Die Übereinstimmung ist der Art, dass sie zugleich als Bestätigung für den oben angenommenen Werth  $\alpha_P$  angesehen werden kann.

### Radical Arsen.

$$\text{As} = 75.$$

Es ist blos die Bestimmung des specifischen Gewichtes an Chlorarsen geeignet, einen brauchbaren Werth für  $\alpha_{\text{As}}$  zu liefern.

#### Arsenchlorür

$$\text{AsCl}_3 \text{ spec. Gew.} = 2.2050 \text{ bei } 0^\circ \text{ Pierre } t, = 133^\circ.$$

Pierre bestimmte ferner die Ausdehnung bis  $-15^\circ$ . Für diese Temperatur gilt  $s' = 2.2374$ , welche Zahl benützt werden soll.

$$m = 181.5$$

$$n = \frac{m}{2.2374c} = 18.03$$

$$\alpha_{\text{As}} = n - 13.5 = 4.53.$$

Dagegen nehme ich an:

$$\alpha_{\text{As}} = 4.5.$$

### Radical Antimon.

$$\text{Sb} = 120.$$

Hier können zwei sehr günstige Beobachtungen benützt werden, die für den Schmelzpunkt gelten. Es sind dieses Kopp's Bestimmungen an Chlorantimon und Bromantimon, die zugleich eine Controle für die Richtigkeit der für  $\alpha_{\text{Cl}}$  und  $\alpha_{\text{Br}}$  angenommenen Werthe abgeben. Es müssen nämlich die aus beiden folgenden Beobachtungen für  $\alpha_{\text{As}}$  sich berechnenden Zahlen ungefähr gleich sein, wenn die ersteren Werthe für richtig zu halten sind. Dieses tritt auch wirklich ein:

#### Antimonchlorür

$$\text{Sb Cl}_3 \text{ spec. Gew.} = 2.676 \text{ bei } 73.2^\circ \text{ Kopp } t, = 223^\circ \text{ } t_\sigma = 73.2^\circ$$

$$m = 226.5$$

$$n = \frac{m}{2.676c} = 18.81$$

$$\alpha_{\text{Sb}} = n - 13.5 = 5.31.$$

## Antimonbromür

SbBr<sub>3</sub> spec. Gewicht = 3·641 bei 90° Kopp  $t_s = 275^\circ$   $t_\sigma = 90^\circ$

$$m = 360$$

$$n = \frac{m}{3 \cdot 641 c} = 21 \cdot 97$$

$$\alpha_{\text{Sb}} = n - 16 \cdot 5 = 5 \cdot 47.$$

Das Mittel aus beiden Werthen ist 5·38 für  $\alpha_{\text{Sb}}$ . Dasselbe schwankt demnach zwischen 5·0 und 5·5. Ich nehme wieder die kleinere Zahl als wahrscheinlicher an, und setze

$$\alpha_{\text{Sb}} = 5 \cdot 0.$$

Wenn nun die wahrscheinlichen Werthe der Atomzahlen und der Äquivalentzahlen bei den eben besprochenen drei Radicalen verglichen werden, so zeigen sich die bereits früher angedeuteten Beziehungen auch hier, und zwar in den folgenden Zahlen:

Äq. Z.	Dif.	At. Z.	Dif.
P = 31		4·0	
	44		0·5
As = 75		4·5	
	45		0·5
Sb = 120		5·0	

Es ist gleichfalls von Interesse, die beiden bisher behandelten Reihen, die schon öfter parallelisirt wurden, in dieser Beziehung zu vergleichen. Hierbei stellt sich heraus, dass in der Reihe der mehratomigen Radicale jedes Glied eine kleinere Äquivalent- und Atomzahl hat, als das entsprechende Glied der einatomigen Reihe, ferner dass die Differenzen sich gegenseitig entsprechen. Hiefür gibt es nun bei den organischen Radicalen viele Beispiele, wovon ich bloß Eines beifüge:

$\overset{\prime\prime}{\text{Cl}} - \overset{\prime\prime}{\text{P}} = 35 \cdot 5 - 31 = 4 \cdot 5$	$\alpha_{\text{Cl}} - \alpha_{\text{P}} = 4 \cdot 5 - 4 = 0 \cdot 5$
$\overset{\prime\prime}{\text{Br}} - \overset{\prime\prime}{\text{As}} = 80 \cdot 0 - 75 = 5 \cdot 0$	$\alpha_{\text{Br}} - \alpha_{\text{As}} = 5 \cdot 5 - 4 \cdot 5 = 1 \cdot 0$
$\overset{\prime\prime}{\text{J}} - \overset{\prime\prime}{\text{Sb}} = 127 - 120 = 7 \cdot 0$	$\alpha_{\text{J}} - \alpha_{\text{Sb}} = 7 \cdot 0 - 5 \cdot 0 = 2 \cdot 0$
Radical des Äthylglycols $\overset{\prime\prime}{\text{C}}_2\text{H}_4$	Radical des Äthylalkohols $\overset{\prime\prime}{\text{C}}_2\text{H}_5$
„ Propylglycols $\overset{\prime\prime}{\text{C}}_3\text{H}_6$	„ „ Propylalkohols $\overset{\prime\prime}{\text{C}}_3\text{H}_7$
etc.	etc.

Solche und andere Beziehungen werden noch mehrere hervortreten, bis für eine grössere Zahl von unzerlegten Radicalen die Werthe für  $\alpha$  einigermaßen sicher berechnet sind. Dabei werden wahrscheinlich jene, die mit mehreren Äquivalenten auftreten, interessante Resultate liefern.

Ich breche unterdess diese Reihe von Untersuchungen ab, um in einem ferneren Abschnitte die Verbindungen der Radicale Stickstoff, Schwefel und einiger Anderer auf ähnliche Weise zu behandeln.

---

Fig. 1.

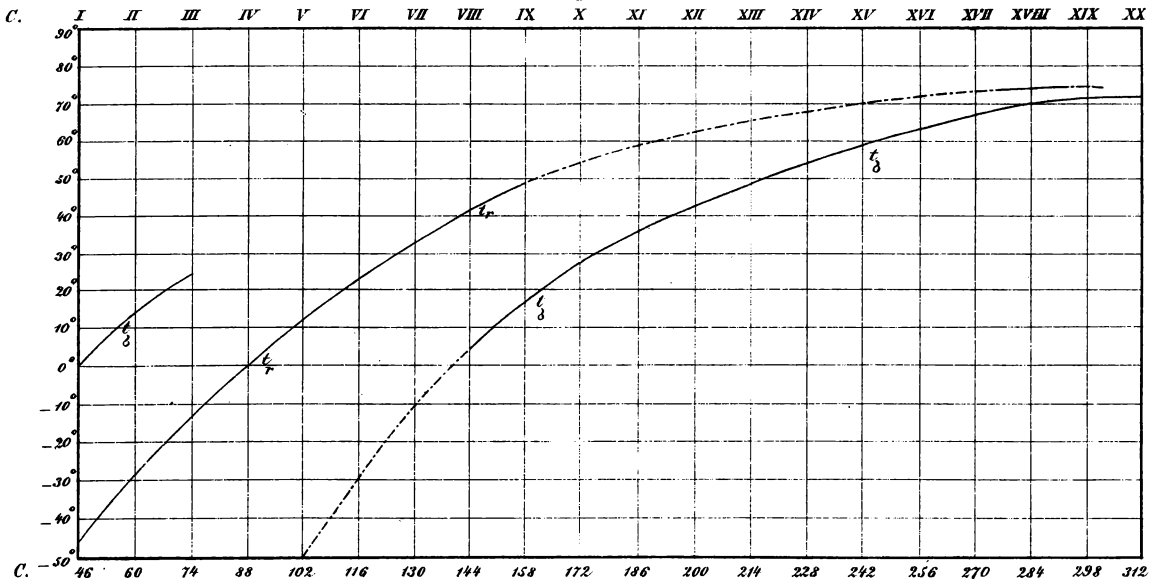


Fig. 2.

